



Universidad Autónoma de Madrid – Universidad del País Vasco
Escuela Politécnica de Donostia-San Sebastián
Departamento de Ingeniería y del Medio Ambiente
Laboratorio de Química Industrial e Ingeniería Electroquímica

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEAs CON ALEACIONES AMORFAS DE BASE NiNbPtX COMO CATALIZADORES PARA CELDA DE COMBUSTIBLE PEM

MEMORIA

que para optar al Grado de Doctor presenta

NOELIA RUIZ JIMENEZ

bajo la dirección de
Dr. Ángel Rodríguez Pierna
(UPV / EHU)

y la tutela de
Dra. Pilar Ocón Esteban
(UAM)

Madrid, Abril del 2014

La investigación realizada en la presente Memoria ha sido financiada por diversas convocatorias PIC como personal investigador. El trabajo ha sido desarrollado en el Laboratorio de Química Industrial e Ingeniería Electroquímica, integrado dentro de la Sección Departamental correspondiente al Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente de la Universidad del País Vasco (UPV / EHU), y se encuentra ubicado en la Escuela Politécnica Donostia-San Sebastián, bajo la dirección del Dr. Ángel Rodríguez Pierna. La defensa de la presente tesis, se realizará en la Universidad Autónoma de Madrid (UAM), Edificio Ciencias, del Departamento de Química-Física, bajo la tutela de la Dra. Pilar Ocón Esteban.

Nunca te des por vencido. Crea tu propio camino.

(Katherine Herpburn)

Agradecimientos

Llegado el momento de los agradecimientos, es curioso que la mente se quede en blanco. Son tantas las personas que han contribuido para la realización de esta pequeña “hija”, que no quisiera olvidarme de nadie. No me extenderé mucho, para que usted lector/a pueda disfrutar del maravilloso mundo de la electroquímica.

En primer lugar, agradecer al Dr. Ángel Rodríguez Pierna por darme la oportunidad de desarrollar la presente tesis, en su grupo de investigación. Su dirección, marcada por su larga experiencia y profundos conocimientos en el campo de las celdas de combustible, han sido clave para el desarrollo de esta tesis. Espero y deseo, que esto se traduzca en muchas colaboraciones futuras.

En segundo lugar, agradecer a la Dra. Pilar Ocón Esteban por su disponibilidad como tutora de esta tesis. Su profesionalidad y sus consejos, han sido de gran ayuda.

Todo este trabajo tampoco habría sido posible sin la aportación del técnico de laboratorio, Agustín Lorenzo Martín. Mi querido Agus, sin ti, muchas cosas que aquí se han hecho, no hubieran sido posibles. Gracias también, por hacerme pasar tantos buenos ratos de risas, entre trabajo y trabajo. Gracias también, a la futura doctora y compañera, Tamara Carballo Blanco, por esas charlas científicas tan productivas. Gracias a la Dra. Eider Artutxa Bengoetxea, por esos ratos en las comidas, en los que nos hacíamos compañía. También, gracias al Dr. Javier Barroso Lázaro, por sus consejos y buenos ratos en el laboratorio. Finalmente, agradecer también, a la Dra. Maialen Sánchez Guereño por sus clases y correcciones de inglés, sin su ayuda, los artículos publicados no hubieran sido posible.

También quiero agradecer a los compañeros/as del Programa de Doctorado en Electroquímica, Ciencia y Tecnología, por los momentos vividos en aquel curso durante el mes de enero de 2011 en Cartagena (Murcia).

Gracias también, a los compañeros/as de congresos, en especial al futuro doctor Ricardo Escudero Cid, desde aquella estancia realizada en Madrid, hemos pasado

por muchos congresos, donde a parte de aprender cosas nuevas, también habido tiempo para pasarlo bien.

Agradecer también a mis compañeras de carrera y hoy amigas: María Fernanda Juárez Araujo, Cristina Arza Alonso y Saioa Barragan Diez. ¡¡¡¡Ya nos tomaremos una copa para celebrar!!!!

Todo esto no hubiese sido posible sin el apoyo de mis padres, M^a Jesús y Antonio. Estaré siempre agradecida por su confianza infinita. Este trabajo, en parte, es vuestro también. Y como no, no quiero olvidarme de mi hermana, Natalia “My pylar”, hermana, amiga y confidente. Gracias por tus consejos y tu cariño, estaremos siempre unidas en todo. Gracias también a mi cuñado Nicolás, por su apoyo. Y a ti diablillo, mi sobrino Nicolás, gracias también por sacarme siempre una sonrisa cuando más lo necesitaba.

Y para el final, esto es para ti, Asier (futuro marido). ¿Creías que te ibas a librar? Seré breve porque si no tendría que escribir infinitas tesis para agradecerte lo que significas para mí. Sin ti, este trabajo hubiese sido imposible. También gracias, al chiquitín de la casa, a mi gatito Guizmo, por sus caricias y ronroneos.

¡¡¡¡¡¡¡¡¡¡¡¡¡¡¡¡MILES DE GRACIAS A TODOS/AS!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!!

Índice General

Índice General	i
Índice de Figuras	iv
Índice de Tablas	viii
Capítulo 0.- Resumen y Objetivos de la Tesis	1
0.1.- Resumen	3
0.2.- Objetivos de la Tesis	4
Capítulo 1.- Introducción	5
1.1.- Antecedentes del tema	7
1.2.- Celdas de Combustible	10
1.3.- Combustibles: Hidrógeno	16
1.4.- Membranas: Nafion 117, Nafion 115, Nafion XL	18
1.5.- Aleaciones metálicas amorfas	21
1.5.1.- Producción de Aleaciones Micro-particuladas: Aleado Mecánico	24
Bibliografía	26
Capítulo 2.- Procedimiento Experimental	31
2.1.- Aleado Mecánico	33
2.2.- Caracterización Física	35
2.2.1.- Calorimetría Diferencial de Barrido	35
2.2.2.- Difracción de Rayos X	36
2.3.- Caracterización Química	37
2.3.1.- Microscopía Electrónica de Barrido – Microanálisis por Dispersión de Rayos X	37
2.4.- Fabricación de Ensamblajes Membrana-Electrodo	38
2.5.- Formulación de la Tinta	40
2.6.- Sistema de Esprayado	41
2.7.- Montaje de la Celda de Combustible: Hot-Pressing y Activación	43

2.8.- Medidas en monocelda tipo PEM	44
Bibliografía	47
Capítulo 3.- Discusión de Resultados	49
3.1.- Monocelda de 9 cm ² , temperatura de 25 °C y condiciones de no humedad	51
3.1.1.- Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _(1-x) Y _x (x= 0 ó 0.4% at., Y= Ru, Sn, Pd, Rh, Co). Cátodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt)	51
3.1.1.1.- Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt ₁ , Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Sn). Cátodos: Pt comercial (20% en peso de Pt)	51
3.1.1.2.- Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Pd, Rh, Co). Cátodos: Pt comercial (20% en peso de Pt)	58
3.1.2.- Ánodos: Pt comercial (20% en peso de Pt). Cátodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Sn)	64
3.1.3.- Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4} . Cátodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Sn _{0.4}	66
3.2.- Monocelda de 25 cm ²	68
3.2.1.- Temperatura de 25 °C y en condiciones de no humedad	68
3.2.1.1.- Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Sn, Pd, Rh, Co). Cátodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt)	68
3.2.2.- Influencia de la temperatura, 25 °C, 40 °C, 60 °C y 80 °C y 100% de humedad	73
3.2.2.1.- Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Pd, Rh, Co). Cátodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt)	73
3.2.1.1.1.- Influencia del soporte carbonoso: Carbón vítreo comercial (Sigma-Aldrich)	73
3.2.1.1.2.- Influencia del soporte carbonoso: Vulcan XC72R tratado (mesoporoso)	79
3.2.2.2.- Ánodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt). Cátodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Pd, Rh, Co)	85
3.2.2.3.- Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Pd, Rh, Co). Cátodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Sn _{0.4}	91
Bibliografía	98
Capítulo 4.- Conclusiones Finales y Futuras Líneas de Investigación	101
4.1.- Conclusiones Finales	103
4.2.- Futuras Líneas de Investigación	105
Anexos	106
Anexo A.- Caracterización Física y Química	109
A.1.- Calorimetría Diferencial de Barrido	111

A.2.- Difracción de Rayos X	112
A.3.- Microscopía Electrónica de Barrido – Microanálisis por Dispersión de Rayos X	113
 Anexo B.- Curvas Actividad Másica vs Potencia Másica	 114
B.1.- Monocelda de 9 cm ² , temperatura de 25 °C y condiciones de no humedad	116
B.1.1.- Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _(1-x) Y _x (x= 0 ó 0.4% at., Y= Ru, Sn, Pd, Rh, Co). Cátodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt)	116
B.1.2.- Ánodos: Pt comercial (20% en peso de Pt). Cátodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Sn)	122
B.1.3.- Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4} . Cátodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Sn _{0.4}	123
B.2.- Monocelda de 25 cm ²	124
B.2.1.- Temperatura 25 °C y 0% HR: Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Sn, Pd, Rh, Co). Cátodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt)	124
B.2.2.- Influencia de la temperatura, 25, 40, 60 y 80 °C y 100% HR: Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Pd, Rh, Co). Cátodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt)	127
B.2.2.1.- Influencia del soporte carbonoso: Carbón vítreo comercial (Sigma-Aldrich)	127
B.2.2.2.- Influencia del soporte carbonoso: Vulcan XC72R tratado (mesoporoso)	131
B.2.3.- Influencia de la temperatura, 25, 40, 60 y 80 °C y 100% HR: Ánodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt). Cátodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Pd, Rh, Co)	134
B.2.4.- Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Pd, Rh, Co). Cátodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Sn _{0.4}	138
 Anexo C.- Contribución Científica	 142
C.1.- Publicaciones	144
C.2.- Libros de Congresos con ISBN	146
C.3.- Ponencias en Congresos	149
C.3.1.- Exposiciones Orales	149
C.3.2.- Pósters	151

Índice de Figuras

Capítulo 1.- Introducción	5
Figura 1.1.- Estructura del Nafion	18
 Capítulo 2.- Procedimiento Experimental	 31
Figura 2.1.- <i>Retsch 400 PM</i> empleado para la obtención de las aleaciones amorfas	33
Figura 2.2.- Vial y bolas de acero inoxidable empleados para la fabricación de aleaciones	34
Figura 2.3.- Tamices empleados con aberturas menores a 20 micras	34
Figura 2.4.- <i>DSC 2920 CE</i> empleado para comprobar la naturaleza amorfa	35
Figura 2.5.- Difractómetro <i>D8 Advance</i> (BRUKER) empleado para las medidas de XRD	36
Figura 2.6.- Microscopio electrónico de barrido marca <i>JEOL modelo JSM-6400</i>	37
Figura 2.7.- Componentes de una celda tipo PEM	38
Figura 2.8.- Conjunto Membrana-Electrodo (MEA)	39
Figura 2.9.- Dispositivo para la fabricación de MEAs (sistema aerógrafo)	42
Figura 2.10.- Dispositivo para la fabricación de MEAs (sistema robot)	42
Figura 2.11.- Equipo de prensado empleado para el Hot-Pressing	43
Figura 2.12.- Monocelda de 3x3 cm ²	44
Figura 2.13.- Monocelda de 5x5 cm ²	44
Figura 2.14.- Estación de medida para celdas de combustible	45
Figura 2.15.- Estación de medida para celdas de combustible (Scribner Associates Inc.)	45
Figura 2.16.- Curva de polarización característica de una celda de combustible	46

Capítulo 3.- Discusión de Resultados	49
Figura 3.1.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los tres catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion 117, a 25 °C y 0% HR	52
Figura 3.2.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los tres catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion 115, a 25 °C y 0% HR	53
Figura 3.3.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los tres catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion XL, a 25 °C y 0% HR	54
Figura 3.4.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los tres catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion 117, a 25 °C y 0% HR	58
Figura 3.5.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los tres catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion 115, a 25 °C y 0% HR	59
Figura 3.6.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los tres catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion XL, a 25 °C y 0% HR.	60
Figura 3.7.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los dos catalizadores catódicos estudiados y membrana Nafion 117, a 25 °C y 0% HR	64
Figura 3.8.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para el catalizador anódico de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ como cátodo, la membrana Nafion 117. Monocelda de 9 cm ² a 25 °C y 0% de HR	66
Figura 3.9.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cinco catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion 117, a 25 °C y 0% HR	69
Figura 3.10.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cinco catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion 115, a 25 °C y 0% HR	70
Figura 3.11.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cinco catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion XL, a 25 °C y 0% HR	71
Figura 3.12.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cuatro catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion XL a una temperatura de 25 °C y 100% HR	74
Figura 3.13.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cuatro catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion XL a una temperatura de 40 °C y 100% HR	75

Figura 3.14.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cuatro catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion XL a una temperatura de 60 °C y 100% HR	76
Figura 3.15.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cuatro catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion XL a una temperatura de 80 °C y 100% HR	77
Figura 3.16.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para el catalizador anódico de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ y membrana Nafion XL, a temperaturas de 25 °C, 40 °C, 60 °C y 80 °C y 100% de humedad. Soporte carbonoso Vulcan XC72R tratado (mesoporoso)	80
Figura 3.17.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para el catalizador anódico de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$ y membrana Nafion XL, a temperaturas de 25 °C, 40 °C, 60 °C y 80 °C y 100% de humedad. Soporte carbonoso Vulcan XC72R (mesoporoso)	82
Figura 3.18.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para el catalizador anódico de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ y membrana Nafion XL, a temperaturas de 25 °C, 40 °C, 60 °C y 80 °C y 100% de humedad. Soporte carbonoso Vulcan XC72R (mesoporoso)	83
Figura 3.19.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cuatro catalizadores cátodicos estudiados y membrana Nafion XL a una temperatura de 25 °C y 100% de humedad	85
Figura 3.20.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cuatro catalizadores cátodicos estudiados y membrana Nafion XL a una temperatura de 40 °C y 100% de humedad	87
Figura 3.21.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cuatro catalizadores cátodicos estudiados y membrana Nafion XL a una temperatura de 60 °C y 100% de humedad	88
Figura 3.22.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cuatro catalizadores cátodicos estudiados y membrana Nafion XL a una temperatura de 80 °C y 100% de humedad	89
Figura 3.23.- Datos obtenidos para los catalizadores amorfos estudiados como cátodos en una monocelda de hidrógeno de 25 cm ² y membrana Nafion XL, con temperaturas de 25 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C y 100% de humedad	92
Figura 3.24.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cuatro catalizadores amorfos estudiados como ánodos y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ como cátodo y membrana Nafion XL a una temperatura de 40 °C y 100% de humedad	93
Figura 3.25.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cuatro catalizadores amorfos estudiados como ánodos y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ como cátodo y membrana Nafion XL a una temperatura de 60 °C y 100% de humedad	94
Figura 3.26.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cuatro catalizadores amorfos estudiados	

como ánodos y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ como cátodo y membrana Nafion XL a una temperatura de 80 °C y 100% de humedad	95
--	----

Índice de Tablas

Capítulo 1.- Introducción	5
Tabla 1.1.- Características principales de las membranas de Nafion 117, 115 y XL	19
Capítulo 2.- Procedimiento Experimental	31
Tabla 2.1.- Parámetros de control empleados para la técnica de aleado mecánico	34
Capítulo 3.- Discusión de Resultados	49
Tabla 3.1.- Datos para los tres catalizadores amorfos estudiados como ánodos en una monocelda de hidrógeno de 9 cm ² y membranas Nafion 117, Nafion 115 y Nafion XL, a 25 °C y 0% HR	55
Tabla 3.2.- Datos para los tres catalizadores amorfos estudiados como ánodos en una monocelda de hidrógeno de 9 cm ² y membranas Nafion 117, Nafion 115 y Nafion XL, a 25 °C y 0% HR	61
Tabla 3.3.- Datos para Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4} y Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Sn _{0.4} estudiados como cátodos, en una monocelda de hidrógeno de 9 cm ² y membrana Nafion 117, a 25 °C y 0% HR	65
Tabla 3.4.- Datos para Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4} estudiado como ánodo y Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Sn _{0.4} estudiado como cátodo, en una monocelda de hidrógeno de 9 cm ² y membrana Nafion 117, a 25 °C y 0% HR	67
Tabla 3.5.- Datos para los catalizadores amorfos estudiados como ánodos en una monocelda de hidrógeno de 25 cm ² y membranas Nafion 117, Nafion 115 y Nafion XL, a 25 °C y 0% HR	72
Tabla 3.6.- Datos para los catalizadores amorfos estudiados como ánodos en una monocelda de hidrógeno de 25 cm ² y membrana Nafion XL, con temperaturas de 25 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C y 100% HR	78
Tabla 3.7.- Datos para el catalizador amorfo de Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4} estudiado como ánodo, en una monocelda de hidrógeno de 25 cm ² y membrana Nafion XL, con temperaturas de 25 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C y 100% de humedad. Soporte carbonoso Vulcan XC72R tratado (mesoporoso)	81
Tabla 3.8.- Datos para el catalizador amorfo de Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Pd _{0.4} estudiado como ánodo, en una monocelda de hidrógeno de 25 cm ² y membrana Nafion XL, con temperaturas de 25 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C y 100% de humedad. Soporte carbonoso Vulcan XC72R tratado (mesoporoso)	82

Tabla 3.9.- Datos para el catalizador amorfo de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ estudiado como ánodo, en una monocelda de hidrógeno de 25 cm^2 y membrana Nafion XL, con temperaturas de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 100% de humedad. Soporte carbonoso Vulcan XC72R tratado (mesoporoso)	84
Tabla 3.10.- Datos para los catalizadores amorfos estudiados como cátodos en una monocelda de hidrógeno de 25 cm^2 y membrana Nafion XL, con temperaturas de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 100% de humedad	90
Tabla 3.11.- Datos para los catalizadores amorfos estudiados como ánodos y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ como cátodo, en una monocelda de hidrógeno de 25 cm^2 y membrana Nafion XL, con temperaturas de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 100% de humedad	96

Capítulo 0

Resumen y Objetivos de la Tesis

Capítulo 0.- Resumen y Objetivos de la Tesis	1
0.1.- Resumen	3
0.2.- Objetivos de la Tesis	4

0.1.- Resumen

En la presente tesis, se ha realizado un estudio comparativo, en primer lugar, entre dos tipos de monoceldas, de 9 cm² y de 25 cm². En ambas se han empleado catalizadores amorfos de composición general Ni₅₉Nb₄₀Pt_{1-x}Y_x (x= 0 ó 0.4% at.; Y= Ru, Sn, Pd, Rh, Co) como ánodos y como cátodos. Se han soportado en tres tipos de membranas de intercambio protónico: Nafion 117, Nafion 115 y Nafion XL. En la monocelda de 9 cm², se ha empleado un aerógrafo como sistema de esprayado y el tipo de estación de celdas de combustible que se ha utilizado, solo ha permitido analizar los resultados a 25 °C y 0% de humedad relativa. En la monocelda de 25 cm², se ha trabajado con dos sistemas de esprayado, por medio de un aerógrafo y por medio de un robot dosificador industrial. También, se han empleado dos sistemas de medidas de celdas de combustible, donde en uno de ellos, se ha podido modificar las temperaturas de trabajo, y la humedad relativa ha llegado a ser del 100%. Por último, para el soporte carbonoso de las tintas, se han utilizado dos tipos de carbones, un carbón vítreo comercial y un carbón vulcan XC72R tratado (mesoporoso). Las monoceldas PEM empleadas han sido de H₂/O₂.

0.2.- Objetivos de la Tesis

- a.- Estudio del comportamiento en monocelda de 9 cm² de tipo PEM, de las aleaciones bi-metálicas amorfas obtenidas por aleado mecánico, de composición general Ni₅₉Nb₄₀Pt_{1-x}Y_x (x= 0 ó 0.4% at.; Y= Ru, Sn, Pd, Rh, Co) como ánodos y como cátodos. Los catalizadores se han soportado en tres tipos de membranas de intercambio protónico de tipo Nafion® (Nafion 117, Nafion 115 y Nafion XL). Como sistema de esprayado, se ha utilizado un aerógrafo. La temperatura empleada ha sido de 25 °C y la humedad relativa del 0%.
- b.- Estudio de las aleaciones amorfas de composición general Ni₅₉Nb₄₀Pt_{1-x}Y_x (x= 0 ó 0.4% at.; Y= Ru, Sn, Pd, Rh, Co) como ánodos y como cátodos en monocelda de 25 cm² de tipo PEM. Los electrocatalizadores se han soportado únicamente en un tipo de membrana de Nafion® (Nafion XL). Se han utilizado dos tipos de soportes carbonosos, un carbón vítreo comercial y un carbón vulcan XC72R tratado (mesoporoso). Se han empleado dos sistemas de esprayado, por medio de un aerógrafo y por medio de un robot dosificador industrial. También, se han empleado dos tipos de estaciones de medidas, en la primera la temperatura a utilizar era 25 °C y 0% de humedad relativa y en la segunda se han podido emplear temperaturas de 25, 40, 60 y 80 °C y 100% de humedad relativa.

Capítulo 1

Introducción

Capítulo 1.- Introducción	8
1.1.- Antecedentes del tema	7
1.2.- Celdas de Combustible	10
1.3.- Combustibles: Hidrógeno	16
1.4.- Membranas: Nafion 117, Nafion 115 y Nafion XL	18
1.5.- Aleaciones Metálicas Amorfas	21
1.5.1.- Producción de Aleaciones Micro-particuladas: Aleado Mecánico	24
Bibliografía	26

1.1.- Antecedentes del tema

La necesidad de buscar alternativas para mejorar nuestro medio ambiente, está fuera de duda. El deterioro voluntario o involuntario del medio ambiente, ha ido creciendo hasta el punto en que la salud de las personas y de los ecosistemas se ve seriamente amenazada.

La mayoría de las sustancias contaminantes del medio ambiente, son susceptibles de sufrir reacciones de reducción o de oxidación. La electroquímica, ofrece una serie de beneficios que en muchos casos, se pueden capitalizar para lograr “procesos verdes”. En ellos, la cantidad de desechos emitidos al medio ambiente se minimiza a través del diseño de pasos en donde la cantidad de subproductos sea la mínima, así como el consumo de materias primas y de energéticos. Las principales fortalezas que ofrece la electroquímica en este sentido son [1]:

- Compatibilidad con el medio ambiente: energía limpia.
- Altas eficiencias termodinámicas.
- Materiales de bajo costo.
- Versatilidad de uso.
- Facilidad de automatización y control de los procesos.
- Ahorro energético y simplicidad de diseño y construcción.
- Procesos selectivos, sin desperdicio de energía.

A finales del siglo XVIII, la revolución industrial supuso un fuerte incremento en la demanda de materias primas y de energía. La fuente de energía más empleada hasta entonces, la madera, procedente de materias primas renovables, fue desplazada por los combustibles fósiles; primero por el carbón (en el siglo XIX) y posteriormente, por el petróleo y el gas natural (en el siglo XX).

La sociedad industrial, ha tenido como norma producir más para tener mayores beneficios. Sin embargo, durante el siglo XX, los efectos sobre el medio ambiente han sido muy fuertes, por ejemplo, por la emisión de gases con efecto invernadero o las lluvias ácidas. Estos efectos, se han producido tanto por la actividad ordinaria como por accidentes fortuitos, que en ocasiones han tenido graves consecuencias. Por otra parte, el crecimiento de la población y las mayores demandas, han dado lugar a un agotamiento importante de muchos recursos naturales no renovables, tales como el petróleo o ciertos minerales. Por estas razones, en el último tercio del siglo XX se han llevado a cabo, una serie de medidas para tratar de contrarrestar estos efectos que afectan por primera vez a toda la Tierra [2]: en 1987, la Comisión de Medio Ambiente y Desarrollo de Naciones Unidas elaboró el informe Bruntland [a], donde quedó definido el concepto de Desarrollo Sostenible como “el crecimiento que satisface las necesidades actuales sin comprometer las de las generaciones futuras”. Siguiendo esta filosofía, se aprobó la Ley de la Prevención de la Contaminación en 1990. Se creó la Oficina de Prevención de la Contaminación y Sustancias Tóxicas (Office of Pollution Prevention and Toxics, OPPT) [b] y junto con el Organismo Estadounidense de Protección del Medio Ambiente (United States Environmental Protection Agency, EPA) [c] se empezó a explorar en la idea de desarrollar productos y procesos químicos nuevos y mejorar los ya existentes, para reducir el peligro a la salud humana y al medio ambiente. En el año 1991, la OPPT activo el programa de subvenciones a la investigación “Rutas Sintéticas Alternativas para la Prevención de la Contaminación” [d]. Así surgió la Química Verde, con el fin de promover tecnologías químicas innovadoras, que redujeran el uso o la generación de sustancias químicas peligrosas en el diseño, fabricación y uso de los productos químicos. Hoy en día, cada vez más industrias están incorporando y aplicando la Química Verde en sus diferentes departamentos de investigación. Para ello, se basan en los 12 principios que definen este protocolo de actuación, escritos originalmente por Paul Anastas y John

Warner en su libro “Green Chemistry: Theory and Practice” [3]. Dichos principios se pueden resumir de la siguiente manera:

1. Prevenir la creación de residuos.
2. Maximizar la economía de átomos.
3. Diseñar productos y compuestos seguros.
4. Diseñar síntesis químicas menos peligrosas.
5. Usar materias primas renovables.
6. Usar catalizadores.
7. Reducir la derivatización innecesaria.
8. Usar disolventes y condiciones de reacción seguras.
9. Incrementar la eficiencia energética.
10. Diseñar productos biodegradables.
11. Desarrollar tecnologías analíticas para su monitorización en tiempo real.
12. Minimizar los riesgos de accidentes químicos.

Son numerosas las propuestas políticas o tecnológicas encaminadas a contribuir a un desarrollo sostenible, bien tratando de controlar el consumo de ciertas formas de energía (principalmente la procedente de los combustibles fósiles), bien reduciendo la intensidad energética (consumo de energía por unidad de PIB) o la intensidad de carbono o CO₂ (kg de C ó CO₂ emitidos por kWh generado). Sea de una manera o de otra, se necesita urgentemente de nuevas formas de obtener la energía de la que depende nuestra sociedad del bienestar, buscando en la medida de lo posible un mayor compromiso con el medio ambiente. Es precisamente aquí, donde el desarrollo de las llamadas energías renovables [4], como son las celdas de combustible, puede encontrar la solución a nuestros problemas, ofreciendo una considerable cantidad de energía con bajo impacto medioambiental.

1.2.- Celdas de Combustible

Una celda de combustible, es un dispositivo electroquímico capaz de convertir directamente la energía química contenida en un combustible en energía eléctrica, sin pasar por una etapa intermedia de combustión. Con ello, se logra una eficacia energética muy superior a la de los métodos convencionales de generación de electricidad por vía térmica. El proceso de una celda de combustible, es similar al que tiene lugar en las pilas o baterías convencionales, diferenciándose principalmente en el tipo de reactivo y en que las celdas de combustible pueden operar con alimentación continua de los reactivos, con la consiguiente producción estacionaria de electricidad, a diferencia de las pilas y baterías convencionales, que contienen una cantidad limitada de reactivos y por tanto de energía disponible [1].

Conocidas desde el siglo XIX, la tecnología de las celdas de combustible progresó con rapidez impulsada por el programa espacial de Estados Unidos, iniciado hace cuatro décadas. Básicamente, una celda de combustible consta de una alimentación de combustible y comburente, de un ánodo y un cátodo y de un electrolito, que separa ambas alimentaciones, en cuyo conjunto se producen las reacciones electroquímicas. El oxígeno del aire, es el comburente habitual, sin embargo, son varios los combustibles aplicables, bien de forma directa o indirecta: hidrógeno, monóxido de carbono, amoníaco, hidrocarburos o alcoholes alifáticos (metanol, etanol o bioetanol). De todos ellos, el hidrógeno, es el único que puede convertirse de forma eficaz en el ánodo de las celdas, con los electro-catalizadores (elementos que contienen una proporción de platino o de otros metales nobles) actualmente disponibles [2].

Una de las principales ventajas de las celdas de combustible, es su elevada eficiencia energética con un aprovechamiento eléctrico del 40-60% del poder calorífico inferior del combustible (dependiendo de los tipos de

celdas). Además, en las celdas que operan a temperaturas elevadas, es posible la recuperación de cogeneración, elevándose la eficiencia global hasta el 60-80%. Otros aspectos positivos, son su limpieza, la ausencia de partes móviles, la sencillez de operación y de mantenimiento, y los bajos niveles de ruido y de emisiones, lo que posibilita su instalación en zonas pobladas. Los inconvenientes más notables, son el elevado coste inicial, los requerimientos de resistencia de materiales y la elevada temperatura de trabajo que es necesaria en algún caso y los problemas asociados con el almacenamiento de hidrógeno o la alternativa de una etapa previa de reformado para la preparación del hidrógeno [2].

Los principios científicos básicos que sustentan nuestra actual tecnología de las celdas de combustibles, se descubrieron mucho antes de que sus aplicaciones fueran siquiera imaginables. A continuación, se hace un breve resumen del origen y de la evolución de las mismas [5].

Robert Boyle, en 1671, fue el primero en considerar el “aire” que se desprendía de las reacciones producidas entre ácidos y determinados metales como un elemento distinto del aire que respiramos. Casi un siglo más tarde, Lomonossow en Moscú, experimentó también con metales en medio ácido y detectó el desprendimiento de un combustible gaseoso aunque no profundizó en el tema [6]. Henry Cavendis, en 1766, demostró que se trataba de un aire inflamable, ya que tenía la propiedad de arder en la atmósfera produciendo agua. La interpretación de estas experiencias, y de sus propios experimentos, realizada por Antoine Laurent de Lavoisier, le permitieron afirmar en su “Tratado Elemental de Química” que el agua no era una sustancia simple sino que estaba formada por dos compuestos: el aire vital, oxígeno, y el aire inflamable al que llamaba hidrógeno. Además, Lavoisier desarrolló un método para producir hidrógeno en grandes cantidades, mediante la disociación del agua con un hierro calentado a alta temperatura.

Las propiedades físicas y químicas del hidrógeno, han permitido el desarrollo de numerosas aplicaciones industriales. La primera fue en la navegación aérea, utilizándose como gas de llenado en los globos aerostáticos [7], aprovechando su fuerza de ascensión gracias a su baja densidad. Sin embargo, los hermanos Montgolfier, lo sustituyeron por el aire caliente, ya que el hidrógeno se perdía rápidamente por las paredes de los primeros dispositivos construidos. A comienzos del siglo XIX, el hidrógeno fue utilizado como fuente de energía, para la iluminación de las calles de París. Philippe Lebon, desarrolló una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, formando lo que hoy se llama “gas de síntesis”. El primer motor de hidrógeno, descrito por el reverendo W. Cecil en 1820, se movía por la presión de la atmósfera sobre el vacío causado por la explosión de una mezcla de hidrógeno y aire. En 1838 Christian Friederich Schoenbein (1799 - 1868), catedrático en la Universidad de Basilea, envió a Michael Faraday una carta en la cual mencionaba experimentos en los que había descubierto que un electrolito ácido, era capaz de generar corriente eléctrica a partir de hidrógeno y oxígeno o clorina, sin que los electrodos de platino sufriesen cambios químicos. Schönbein publicó su artículo sobre la celda de combustible de hidrógeno-oxígeno en el “Philosophical Magazine” [8-10].

En febrero de 1839, en un artículo publicado también en el “Philosophical Magazine” [8, 11], Sir William Robert Grove indicaba la posibilidad de la reacción de hidrógeno y oxígeno en presencia de un electrolito, para producir electricidad. Grove, inventó dos celdas de especial significación. La primera, consistía en zinc disuelto en ácido sulfúrico y platino en ácido nítrico concentrado, separados por un recipiente poroso. Fue denominada “Celda de Grove”. Su segunda celda, fue la predecesora de las modernas celdas de combustible. En 1842, Grove hizo público un experimento al cual denominó “batería de gas” [12].

Entre 1860 y 1879, N. A. Otto, inventor del ciclo de su nombre, utilizó “gas de síntesis” como combustible en un motor de explosión para

automóviles, pero el desarrollo del carburador, impuso la utilización de la gasolina, que había sido considerada más peligrosa en un principio que el gas. El hidrógeno, también fue utilizado como materia prima para la industria química, para aumentar el rendimiento de los motores de reacción y como combustible para cohetes. Sin embargo, el desarrollo de las máquinas térmicas y las celdas convencionales, disminuyeron el interés por esta tecnología.

Años más tarde, fue William White Jaques quien acuñó el término de celda de combustible por primera vez, investigando el ácido fosfórico como electrolito [13]. Otras fuentes, lo adjudican a Ludwig Mond y Charles Langer, quienes construyeron el primer dispositivo práctico usando aire y gas industrial procedente del carbón en 1889 [14]. Pero no fue hasta el año 1894, cuando el químico letón Wilhelm Ostwald, formuló teóricamente los principios electroquímicos que gobiernan las celdas de combustible [15-17] y que posteriormente, fueron completados por sus discípulos; sobre todo por el sueco Svante A. Arrhenius y el alemán Walther H. Nernst. Posteriormente, durante los años 20, se realizó en Alemania la investigación básica, que puso las bases científicas para el desarrollo futuro de las Celdas de Carbonatos Fundidos (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFCs) y de Óxido Sólido (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs).

En 1953, Francis Thomas Bacon [18], construyó un prototipo de celda utilizando hidrógeno y oxígeno con un electrolito alcalino en lugar de electrolitos ácidos, y electrodos de níquel, más baratos que los de platino utilizados anteriormente, que fue la base para los diseños utilizados en los programas Geminis y Apolo por la General Electric Company (GE).

Actualmente, la lanzadera espacial de la Agencia Espacial Norteamericana (National Aeronautics and Space Administration, NASA), utiliza celdas de combustible para producir agua potable y electricidad para la tripulación [e]. Las primeras aplicaciones en vehículos, fueron realizadas

en Estados Unidos con celdas alcalinas: un tractor con una celda de 15 kW y un automóvil que usaba una celda de 6 kW como complemento a un sistema de propulsión eléctrico, el combustible era hidrógeno a presión y alcanzaba una autonomía de 300 km. Sin embargo, el verdadero interés por las celdas de combustible como generadores prácticos, no llegó hasta principios de los años 1960, cuando el programa espacial de la NASA, promovió el desarrollo de Celdas de Combustible Alcalinas (Alkaline Fuel Cells, AFC) para abastecer de electricidad y agua a los diferentes transbordadores espaciales. Estos desarrollos, se basaron en el diseño de la primitiva celda de Francis Thomas Bacon.

Para aplicaciones terrestres estacionarias, a partir de 1960, se empezaron a desarrollar, las Celdas de Combustible de Ácido Fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFCs) y las SOFCs. También, se empezaron a desarrollar las denominadas MCFCs que junto con las de SOFCs, y debido a su funcionamiento limpio y eficiente a muy alta temperatura, pueden operar con combustibles de baja calidad. Paralelamente, a finales de los años 50, Len Niedrach y Tom Grubb , químicos de la GE, concibieron el uso de membranas de intercambio iónico en celdas de combustible, que se denominaron Celdas de Combustible de Polímero Catiónico, conocidas también como Celdas de Combustible de Electrolito Polimérico Sólido (Solid Polymer Electrolyte Fuel Cells, SPEFCs).

Posteriormente, en la década de los años 60, los primeros desarrollos de SPEFCs fueron utilizadas como fuente de energía en los vehículos del Programa Espacial Gemini (Gemini Manned Space Vehicles) [e]. Debido a su baja temperatura de operación (menor de 100 °C) y a su bajo impacto ambiental, pueden ser las celdas de combustible idóneas para su aplicación en el transporte terrestre, en sustitución del motor de combustión interna. Otro momento importante, llegó en el año 1970, cuando DuPont [f] desarrolló las membranas de Nafion™, lo que supuso la puesta en marcha de las Celdas de Combustible de Membrana de Electrolito Polimérico

(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, PEMFCs) [19]. Durante la década de los 70 y primeros años de los 80, se produjeron numerosos avances de cara al desarrollo práctico de las celdas de combustible.

En la década de los años 90, son las empresas automovilísticas las que empezaron a desarrollar los primeros prototipos de vehículos comerciales alimentados con este tipo de celdas. Así, llegaron los grandes avances como el primer vehículo propulsado por celda de combustible de la compañía canadiense Ballard, en el año 1993 [g]. En la actualidad, existen numerosas compañías trabajando en la optimización de esta tecnología en busca de su comercialización. De hecho, se pueden encontrar automóviles o autobuses con sistemas de propulsión basados en celdas de combustible. Del mismo modo, son ya numerosas las ciudades que han apostado por el uso de este tipo de energía, tanto para flotas enteras de autobuses como para los vehículos necesarios en aeropuertos, siendo cada día mayor el número de este tipo de iniciativas.

1.3.- Combustibles: Hidrógeno

A medida que vemos que la investigación y experimentación con el hidrógeno corre a gran velocidad, aumenta nuestro asombro por la amplísima variedad de modalidades que admite su tratamiento, tanto desde el punto de vista de la producción y distribución como de su empleo práctico en las más variadas dedicaciones.

El hidrógeno, se considera el mejor combustible para su utilización en PEMFCs debido a su alta eficiencia eléctrica. Al pensar en el hidrógeno con relación a la energía, se debe tener en claro un concepto importante: el hidrógeno no es una fuente de energía primaria, sino sólo un portador de energía, tal como lo es el carbón o cualquiera de los combustibles a los que estamos acostumbrados. Estas sustancias contienen energía química acumulada, que puede ser liberada por procesos de combustión. Estos procesos, consisten esencialmente en reacciones donde los elementos contenidos en el combustible (principalmente carbono e hidrógeno entre otros), por la presencia de oxígeno en el aire, pasan a un estado oxidado, liberando la energía asociada a la reacción química de oxidación [20].

Si comparamos al hidrógeno con los combustibles tradicionales, la diferencia más importante a tener en cuenta es que el hidrógeno sólo deja como subproducto de su combustión vapor de agua, mientras que los otros además producen dióxido y monóxido de carbono. De ahí que resulte ser un combustible limpio, no contaminante.

Otra característica importante que diferencia al hidrógeno radica en que es posible obtenerlo a partir del agua mediante electrólisis, utilizando la electricidad generada por alguna fuente primaria de energía (p.e. eólica, solar, nuclear, etc.), y una vez quemado se vuelve a generar la misma cantidad de agua inicial, cerrándose un ciclo en el cual el medio ambiente no

se altera. Esta característica, sumada al hecho de existir tanta agua en el planeta, lo convierte en un combustible renovable y abundante.

Desde el punto de vista energético, el hidrógeno es de todos los combustibles, el que tiene la máxima relación energía/peso. Contrariamente, siendo el hidrógeno un gas, y además, el más liviano de los elementos, su relación energía/volumen es la mínima.

Que el hidrógeno será el combustible del futuro, resultará efectivamente cierto, si se tiene en cuenta que los combustibles que mueven el mundo en la actualidad no son renovables. Proviene de los yacimientos petrolíferos y de carbón, cuyas reservas no son infinitas y se estima que en el curso del presente siglo XXI, comenzarán a declinar hacia su agotamiento. Independientemente de esta situación, y mucho antes del agotamiento de las reservas, se prevé que debido al ritmo de consumo mundial de energía utilizando combustibles fósiles, el aumento de la polución atmosférica (lluvia ácida, deterioro de la capa de ozono, contenido de dióxido de carbono, responsable del efecto invernadero y consecuente calentamiento global), puede provocar diversos tipos de catástrofes, cada vez con mayor intensidad. Esta situación, impulsa al ser humano, a inducir a las entidades con poder de decisión y realización, a que se adelante lo más posible ese “futuro del hidrógeno”, y evitar así las nefastas consecuencias de la contaminación ambiental asociada al constante aumento mundial de consumo de energía utilizando los actuales combustibles [h].

1.4.- Membranas: Nafion 117, Nafion 115 y Nafion XL

Las principales funciones de una membrana en una celda de combustible son las siguientes:

- Proporcionar una alta conductividad protónica.
- Hacer de barrera física para que los combustibles y oxidantes no se mezclen (crossover).
- Ser químicamente inerte en el ambiente de la celda de combustible.
- Ser mecánicamente estable en las condiciones de operación.

Generalmente, las membranas para las PEMFC son polímeros de politetrafluoroetileno (PTFE) y varios monómeros perfluorsulfonados (PFSA), las cuales son excelentes conductores de protones. La temperatura de operación ha de ser inferior a 120 °C (limitación impuesta por la degradación del polímero).

Las membranas orgánicas basadas en el intercambio catiónico en celdas de combustible, fueron concebidas por William T. Grubb en 1959 [21]. Esta investigación, condujo al desarrollo de los polímeros perfluorosulfonados usados en la actualidad. El material más comúnmente utilizado, es el Nafion®, fabricado por DuPont, el cual está formado por una estructura de politetrafluoroetileno, inerte en ambientes reductores y oxidantes, enlazada a cadenas perfluoradas con grupos sulfónicos terminales. Es decir:

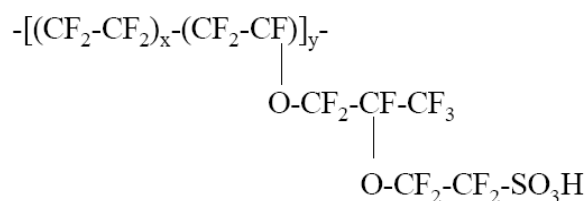


Figura 1.1: Estructura del Nafion

El Nafion® está completamente fluorinado y por tanto, no sufre una rápida degradación en la celda de combustible, ya que los enlaces C-F son más estables que los C-H [22]. Este tipo de membranas, poseen una elevada acidez y también una elevada conductividad iónica. El material de la membrana es, necesariamente, un aislante eléctrico.

La conducción de protones, tiene lugar vía grupos iónicos a través de la estructura del polímero, por lo que dicho transporte, depende de la densidad de grupos sulfónicos terminales y del agua asociada a estos sitios. Mediante la humidificación de la membrana con agua, los grupos sulfónicos se disocian en iones H⁺ hidratados y móviles (grupos H₃O⁺) e iones SO₃⁻ fijos. De este modo, los protones que proceden de la oxidación del combustible, atraviesan la membrana en forma de H₃O⁺. Como consecuencia, humidificar correctamente la membrana, es un punto clave para el funcionamiento de la celda de combustible, ya que si el contenido de agua es insuficiente, la conductividad iónica y la adherencia membrana-electrodo disminuyen, y si hay un exceso de humedad los electrodos pueden inundarse y los gases reactantes diluirse.

En esta tesis, se han estudiado tres clases de membranas: Nafion 117, Nafion 115 y Nafion XL. A continuación, en la tabla 1.1., se muestran las características más relevantes de las mismas [i, j]:

	Nafion 117	Nafion 115	Nafion XL
Espesor / μm	183	127	27.5
Peso / g m^{-2}	360	250	55
Conductividad / S cm^{-1}	> 0.10	> 0.10	> 0.072
Crossover H₂ / $\text{ml min}^{-1} \text{g cm}^{-2}$	< 0.0029	< 0.004	< 0.015
Coste / € m^{-2}	1201.39	1115.27	694.95

Tabla 1.1: Características principales de las membranas de Nafion 117, 115 y XL

Antes de soportar el catalizador en las membranas, se les debe hacer un tratamiento previo (solo para las membranas de Nafion 117, Nafion 115; la

membrana de Nafión XL, no necesita de ninguna clase de tratamiento, ya que viene tratada de fábrica) que consiste en [23]:

1. Introducir las membranas durante 1h en H_2O_2 al 5% a 80 °C, para eliminar las impurezas existentes en las membranas.
2. Limpiar bien las membranas con abundante agua bidestilada.
3. Introducir las membranas durante 1h en H_2SO_4 1M a 80 °C, para protonar las membranas.
4. Por último, limpiar bien las membranas con agua bidestilada.

1.5.- Aleaciones Metálicas Amorfas

La implantación de las celdas de combustible dentro del marco energético mundial, pasa necesariamente por una reducción de sus costes de producción, de los cuales un amplio porcentaje lo ocupa el coste del catalizador. Por ello, se está desarrollando un gran trabajo de investigación, centrado en electro-catalizadores que sean más resistentes, con mayor tolerancia al envenenamiento por CO y con menor carga en metales nobles [24]. Dentro de este nuevo grupo de electro-catalizadores, se están desarrollando los vidrios metálicos [25-28], también denominados aleaciones metálicas amorfas. Se caracterizan, por ser soluciones sólidas metálicas, sin un orden atómico de corto alcance preestablecido, presentando una estructura atómica o molecular ordenada al azar. Además, la principal característica de estos materiales amorfos, es su baja carga en platino (<1% at.), lo que les hace muy atractivos para su uso como ánodos en las PEMFCs.

Las aleaciones metálicas amorfas, fueron descubiertas en el año 1959, cuando Paul Duwez, consiguió obtener la primera aleación durante el enfriamiento de Au₈₀Si₂₀ [29]. En 1976, H. Liebermann y Gram desarrollaron un nuevo método para la obtención de metales amorfos laminados, empleando una rueda giratoria para enfriar [30]. Este método se convertiría en el precursor de la técnica de enfriamiento ultrarrápido (Melt Spinning). Mediante este proceso, se obtuvo el material conocido como “Metglas” (Fe, Ni, P y B) a principio de los años 80, el cual fue utilizado como distribuidor de potencia para transformadores. A partir de los años 90, se consiguió aumentar las temperaturas de enfriamiento y muchas de las aleaciones obtenidas se basaban en el fenómeno de “confusión”, debido a que los diferentes átomos constituyentes no podían coordinarse entre ellos para alcanzar la fase de equilibrio cristalino, aumentando el desorden.

En 1992, el Departamento de Investigación de Energía Aeroespacial de la NASA [k], en los laboratorios Caltech, desarrolló la aleación amorfa, conocida como “Vitrelloy 1”, cuyos componentes eran 41.2% Zr, 13.8% Ti, 12.5% Cu, 10% Ni y 22.5% Be. En 1997, el grupo Inoue retomó la aleación Pd40Ni40P20 sustituyendo un 30% de Ni por Cu, obteniéndose espesores críticos mayores [31]. La familia de las aleaciones Pd-Cu-Ni-P, es el sistema metálico con la mayor capacidad de alcanzar el estado vítreo conocida hasta la fecha.

Las buenas propiedades mecánicas, estructurales y termo-físicas de estas aleaciones metálicas, las hacen apropiadas para el campo de la ingeniería. Mientras que la resistencia a la corrosión, las hace válidas para las aplicaciones electroquímicas. Hoy en día, son múltiples las aplicaciones dentro de los diferentes campos científicos y tecnológicos: electrónica, aeronáutica, medicina, etc.

A partir del año 1986, el grupo de investigación al cuál pertenezco, empezó con el desarrollo y el estudio de las aleaciones metálicas amorfas. Estudios iniciales realizados, demostraron que la adición de 3% (% atómico) de Cr a la adición de Finemet (Fe73.5Si13.5B9Nb3Cu1) mejoraba en gran medida su comportamiento electroquímico en medio básico [32]. Posteriormente, se estudiaron la adición de otros metales (Ni, Fe, Co, Cu y Be) en las Finemet, para mejorar el proceso de clusterización y su influencia como afinador de grano [33, 34].

En el año 1993, los estudios se centraron en el desarrollo de nuevos materiales amorfos de base Ni59Nb40Pt1-xYx, para el tratamiento electroquímico de aguas residuales industriales, para la eliminación de compuestos orgánicos (fenoles, hidroquinonas) [35-40]. En el diagrama de fases de equilibrio de los elementos mayoritarios Ni y Nb, en el rango de composiciones entre Ni40Nb60 y Ni60Nb40, se favorece la formación de

estructuras amorfas con interacciones atómicas de corto alcance, debido a la presencia de un punto eutéctico en dicho rango binario de composiciones.

A partir del año 2002, se empezó el estudio con celdas de combustible y la aplicación de dichas aleaciones amorfas como ánodos, en forma laminada, para la electro-oxidación de metanol [41]. Posteriormente, se desarrolló la producción de aleaciones amorfas particuladas con el mismo fin [42]. Desde el año 2008, se ha estudiado la electro-oxidación de etanol y bioetanol en dichas aleaciones [43-47]. Y finalmente, desde el 2011 hasta la fecha actual, la aplicación in situ en monocelda de estas aleaciones como ánodos y cátodos es el eje central de las investigaciones [48-53], siendo la presente tesis una prueba de dichos estudios.

1.5.1.- Producción de Aleaciones Micro-particuladas: Aleado Mecánico

El enfriamiento ultrarrápido no es la única forma de obtener aleaciones metálicas amorfas. En función de la forma final del producto, existen diferentes técnicas de solidificación. La técnica de producción utilizada para la realización de la presente tesis, ha sido el Aleado Mecánico [54]. El proceso, fue desarrollado por E. C. Moqueen en los años 60, buscando producir una dispersión de óxidos en superaleaciones de base hierro y níquel, con el fin de conseguir un aumento en la resistencia mecánica a temperaturas elevadas. El Aleado Mecánico, es un proceso que implica la repetida deformación, fractura y soldadura continua de partículas sujetas a una molienda constante, para obtener tamaños de partículas del orden micrométrico.

El éxito alcanzado con esta técnica, ha abierto un amplio abanico de sus aplicaciones. No sólo es utilizada para la dispersión de una segunda fase, sino también, para conseguir la extensión de los límites de solubilidad, transformaciones de fase, refinamiento de grano hasta escala nanométrica, síntesis de nuevas fases cristalinas y semicristalinas, inducción de reacciones químicas a baja temperatura, desarrollo de nuevas fases amorfas, etc.

La ventaja de este proceso, es que no requiere de equipos e instalaciones de gran tamaño, a la vez que no es necesario un gran desembolso económico. Es un proceso poco contaminante, ya que no se requieren grandes temperaturas en la producción. Por el contrario, la producción está limitada por el bajo volumen de producto aleado obtenido. Existen diferentes tipos de equipos de molienda. El empleado para la obtención de las aleaciones amorfas objeto de estudio en esta tesis, fue el molino planetario de bolas. Es muy útil para la investigación en laboratorio debido a la poca cantidad de metales (en polvo) que es necesaria.

El molino planetario de bolas consiste en un disco giratorio que gira en una dirección, y sobre él, se sustentan cuatro morteros que giran sobre sus ejes, en dirección contraria al sentido del disco. Se generan altas fuerzas centrífugas producidas por las diferentes velocidades rotacionales, que generan la fractura y fusión fría de los diferentes metales. Hay que señalar, que el número de bolas y la cantidad de metales se encuentran en una proporción en peso determinada, para obtener los resultados deseados. Existen un gran número de variables que controlar (velocidad rotacional, número de bolas, tamaño y naturaleza de las bolas, etc.), que definirán la calidad del producto aleado, tanto por su tamaño de grano como por su grado de naturaleza amorfa.

Para prevenir contaminaciones y formación de óxidos durante el Aleado Mecánico, el proceso se lleva a cabo en una atmósfera inerte. Generalmente, se emplea argón [55, 56], aunque también se puede utilizar helio y nitrógeno [57, 58]. Otra fuente de contaminación, es el material empleado para las bolas y los viales. Se han registrado problemas de trasvase de hierro y cromo, cuando se han utilizado bolas y viales de acero [59, 60]. Para hacer frente a estos problemas y reducir este tipo de contaminación, es deseable el uso de materiales aleados endurecidos y la utilización de materiales de molienda de composición similar a la mezcla a alear.

Bibliografía Capítulo 1

Artículos, Libros y Tesis

- [1] Nicolás Alonso-Vante. *“Electroquímica y electrocatálisis. Vol. 1b: Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones. Capítulo 11: Electroquímica y Medio Ambiente”*. Ed. Nicolás Alonso-Vante, 2002. ISBN: 1-4135-0105-2.
- [2] José Luis Sotelo Sancho. *Real Academia Cienc. Exact. Fis. Nat.* 97(2) (2003) 303-318.
- [3] Paul T. Anastas, John Charles Warner. *“Green Chemistry: Theory and Practice”*. Editor Oxford University Press, 2000. ISBN: 0198506988, 9780198506980.
- [4] Jaime González Velasco. *“Energías Renovables”*. Editorial Reverté, S.A., 2009. ISBN: 978-84-291-7912-5.
- [5] G. Sandstede, E. J. Cairns, V. S. Bagotsky y K. Wiesener. *“Handbook of Fuel Cells. Fundamentals Technology and Applications. Volume 1: Fundamentals and Survey of Systems. Chapter 12: History of low temperature fuel cells”*. Editorial Willey, 2004.
- [6] P. Häussinger, R. Lohmüller y A. M. Watson. *“Hidrogen. Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry”*. VCH verlag, Weinheim, Vol. A13, 1986.
- [7] Juan Antonio Cabrera, Gotzon Azcarate. *“Hidrógeno y Pilas de Combustible. Estudio de Prospectiva”*. Fundacion OPTI, CIEMAT e INASMET-TECNALIA, 2006.
- [8] U. Bossel. *“The Birth of the Fuel Cell”*. Presented at the European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Suiza, 2000.
- [9] C. F. Schoenbein, *Schweiz. Ges.*, 82 (1838).
- [10] C. F. Schoenbein, *Compt. Rend. Acad. Sci.*, París, 7 (1838) 741.
- [11] W. R. Grove, *Phil. Mag.*, 14 (1839) 127.
- [12] W. R. Grove, *Phil. Mag. (III)*, 24 (1842) 268.

- [13] W. W. Jaques, *Harper's Mag.*, 96 (559) (1896) 144; W. W. Jaques, *Harper's Mag.*, May (1897).
- [14] L. Mond y C. Langer, *Proc. Roy Soc.*, 46 (1889) 296.
- [15] W. Ostwald , *Z. f. Elektrotechnik Elektrochem.*, 1, 81 (1894) 122.
- [16] W. Ostwald , *Z. Physik. Chem.*, 15 (1894) 409.
- [17] W. Borchers, *Z. f. Elektrotechnik Elektrochem.*, 1 (1894) 484.
- [18] F. T. Bacon, *Beama J.*, 6 (1954) 61.
- [19] S. Lister, G. McLean, *J. Power Sources*, 130 (2004) 61-76.
- [20] Martin J. Schick, Arthur Hubbard. "Surface Chemistry and Electrochemistry of Membranes". Ed. by Torben Smith Sorensen, Marcel Dekker, Inc. (1999).
- [21] W.T. Grubb Jr. *J. Electrochem. Soc.* 106 (1959) 275.
- [22] M. Perry, T. Fuller. *J. Electrochem Soc.*, 149 (2002) S59.
- [23] Lin H, Zhao C, Na H. *J. of Power Sources*, 2010;195:3380-5.
- [24] J.-M. Léger, S. Rousseau, C. Coutanceau, F. Hahn, C. Lamy, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 5118-5125.
- [25] J. Barranco, A. R. Pierna, *J. Non-Crystall. Solids*, 353 (2007) 851-854.
- [26] J. Barranco, A. R. Pierna, *J. Power Sources*, 169 (2007) 71-76.
- [27] J. Barranco, A. R. Pierna, *J. Non-Crystall. Solids*, 354 (2008) 5153-5155.
- [28] J. Barranco, A.R. Pierna, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 12 (2&3) (2009) 69-76.
- [29] W. Klement, R. H. Willens, P. Duwez, *Nature*, 187 (1960) 869-870.
- [30] H. Libermann, C. Gram., *IEEE Transactions on Magnetism*, Vol. Mag-12, (1976) nº 6.
- [31] A. Inoue, N. Nishiyama, H. Kimura, *Mater. Trans.*, 38 (1997) 179-183.
- [32] Florencio Fernández Marzo, *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco (2002).
- [33] Ainhoa Altube Atorrasagasti, *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco (2000).
- [34] Gema Vara Salazar, *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco (2007).

- [35] Miriam Sistiaga Guerra, *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco (2002)
- [36] M. Sistiaga, A. R. Pierna, F. F. Marzo, A. Lorenzo, A. Altube, *Mater. Sci. Eng. A*, 228 (1997) 402-405.
- [37] M. Sistiaga, A. Cuesta, A. R. Pierna, C. Gutiérrez, *Surf. Sci.*, 410 (1998) 312-320.
- [38] M. Sistiaga, A. R. Pierna, F. F. Marzo, A. Lorenzo, A. Altube, *Appl. Surf. Sci.*, 133 (1-2) (1998) 124-128.
- [39] A.R. Pierna, M. Sistiaga, C. Navascués, A. Lorenzo, *J. Non-Crystall. Solids*, 287 (2001) 432-436.
- [40] A.R. Pierna, M. Sistiaga, C. Navascués, *Afinidad*, 492 (2001) 150-154.
- [41] M. Sistiaga, A.R. Pierna, *J. Non-Crystall. Solids*, 329 (2003) 184-187.
- [42] José Enrique Barranco Riveros, *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco (2008).
- [43] J. Barroso, A.R. Pierna, T. C. Blanco, E. Morallón, F. Huerta, *J. Power Sources*, 196 (2011) 4193-4199.
- [44] J. Barroso, A. R. Pierna, T. C. Blanco, J. J. del Val, *Phys. Status Solidi A*, 208(10) (2011) 2309-2312.
- [45] T. C. Blanco, A. R. Pierna, J. Barroso, *Phys. Status Solidi C*, 8(11-12) (2011) 3187-3190.
- [46] T. C. Blanco, A. R. Pierna, J. Barroso, *J. Power Sources*, 196 (2011) 4337-4341.
- [47] Javier Barroso Lázaro, *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco (2011).
- [48] J. Barroso, A. R. Pierna, T. C. Blanco, N. Ruiz, *Internat. J. of Hydrogen Energy* 37 (2012) 5649-5655.
- [49] J. Barroso, A. R. Pierna, T. C. Blanco, N. Ruiz, M. Sánchez, *Internat. J. of Hydrogen Energy* 38 (2013) 4079-4088.
- [50] J. Barroso, A. R. Pierna, T. C. Blanco, N. Ruiz, *Internat. J. of Hydrogen Energy* 39 (2014) 3984-3990.
- [51] M. Sánchez, A. R. Pierna, N. Ruiz, J. Barroso, J. J. del Val, *Internat. J. of Hydrogen Energy* 39 (2014) 3991-3996.

- [52] M. M. Antxustegi, A. R. Pierna, N. Ruiz, *Internat. J. of Hydrogen Energy* 39 (2014) 3978-3983.
- [53] N. Ruiz, A. R. Pierna, J. Barroso, M. Sánchez *Internat. J. of Hydrogen Energy* 38 (2013) 16269-16275.
- [54] L. Lü, M. O. Lai. “*Mechanical Alloying*”. Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [55] E. Gaffet, P. Marco, M. Fedoroff, J. C. Rouchaud, *Mater. Sci. Forum*, 88-90 (1992) 383.
- [56] T. Tanaka, S. Nasu, K. Nakagawa, K. N. Ishiara, P. H. Shingu, *Mater. Sci. Forum*, 269 (1992) 88-90.
- [57] A. Calka, J. S. Williams, *Mater. Sci. Forum*, 787 (1992) 88-90.
- [58] Y. Ogino, M. Miki, T. Yamasaki, T. Inuma, *Mater. Sci. Forum*, 795 (1992) 88-90.
- [59] J. L. Perez-Rodriguez, L. A. perez-Maqueda, A. Justo, P. J. Sanchez-Soto, *J. European Ceramic Soc.*, 11 (1993) 335.
- [60] T. C. Chou, T. G. Nieh, J. Wadsworth, *Scripta Metall. Mater.*, 27 (1992) 881.

Páginas Web

- [a] <http://www.un-documents.net/wced-ocf.htm>
- [b] <http://www.epa.gov/opptintr/>
- [c] <http://www.epa.gov/aboutepa/ocspp.html>
- [d] <http://www.docstoc.com/docs/7850722/Folleto-de-Informacion-Sobre-la-Quimica-Verde-%5BPDF%5D>
- [e] <http://www.nasa.gov/>
- [f] http://www2.dupont.com/DuPont_Home/en_US/index.html
- [g] <http://www.ballard.com/>
- [h] <http://www.inifta.unlp.edu.ar/extension/Hidrogeno.pdf>
- [i] http://www.ion-power.com/res/Nafion%20&%20XL%20MEA/NAFION_N115_N117_N1110.pdf
- [j] http://www.ion-power.com/res/Nafion%20&%20XL%20MEA/NAFION_XL.pdf
- [k] <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0057.pdf>

Capítulo 2

Procedimiento Experimental

Capítulo 2.- Procedimiento Experimental	31
2.1.- Aleado Mecánico	33
2.2.- Caracterización Física	35
2.2.1.- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	35
2.2.2.- Difracción de Rayos X (XRD)	36
2.3.- Caracterización Química	37
2.3.1.- Microscopía Electrónica de Barrido – Microanálisis por Dispersión de Rayos X (SEM-EDX)	37
2.4.- Fabricación de Ensamblajes Membrana-Electrodo	38
2.5.- Formulación de la Tinta	40
2.6.- Sistema de Esprayado	41
2.7.- Montaje de la Celda de Combustible: Hot-Pressing y Activación	43
2.8.- Medidas en monocelda tipo PEM	44
Bibliografía	47

2.1.- Aleado Mecánico

La fabricación de las aleaciones bi-metálicas amorfas, se realizó mediante la técnica de Aleado Mecánico, en un molino planetario de bolas de la marca *Retsch 400 PM* [a] como se muestra en la Fig. 2.1. El molino, contiene cuatro puestos de molienda, donde sobre el disco principal, se colocan los viales de acero inoxidable. El disco, girará en un sentido y los viales giraran en sentido contrario, de esta manera, las fuerzas centrífugas generadas por la rotación del vial sobre su eje, en combinación con el giro del disco, hará que la mezcla de polvo se fracture y se fusione por la acción de las altas energías de impacto originadas a partir de los choques entre las bolas. Dichas energías de impacto, se encuentran directamente relacionadas con la temperatura alcanzada durante el proceso de aleado, siendo éste un parámetro a controlar cuando se quieren obtener aleaciones en estado amorfo. Dentro de cada vial, se coloca la cantidad de polvo a alear con un número determinado de bolas (Fig. 2.2). Para la fabricación de estas aleaciones, la relación polvo/bola a sido de 1:4 [1]. En relación a la cinética del proceso, cuanta más alta sea la velocidad de giro del molino, mayor será la energía que se transmite a las aleaciones bi-metálicas, debido a los choques que se producen entre las bolas. Es muy importante seleccionar el material adecuado de los viales, ya que es uno de los principales motivos de contaminación para la muestra, pudiendo incluso alterar la composición química de ésta.



Figura 2.1.- *Retsch 400 PM* empleado para la obtención de las aleaciones amorfas.



Figura 2.2.- Vial y bolas de acero inoxidable empleados para la fabricación de aleaciones

Para la obtención de las diferentes aleaciones, se programa el molino para determinar el tiempo de aleado óptimo, como se muestra en la Tabla 2.1. Durante el tiempo de aleado se mantiene una atmósfera inerte de helio en el interior del vial [2, 3].

Tiempo de Aleado (h)		Revoluciones (rpm)
200		200
Marcha (min)	Parada (min)	
1	4	

Tabla 2.1.- Parámetros de control empleados para la técnica de aleado mecánico.

Posteriormente, una vez finalizado el tiempo de aleado, las aleaciones obtenidas son tamizadas con tamices de aberturas normalizadas menores a $20\ \mu\text{m}$ (Fig. 2.3.). Para ello, se utiliza un tamiz de ensayo de la casa *CISA* Cedacería Industrial [b].

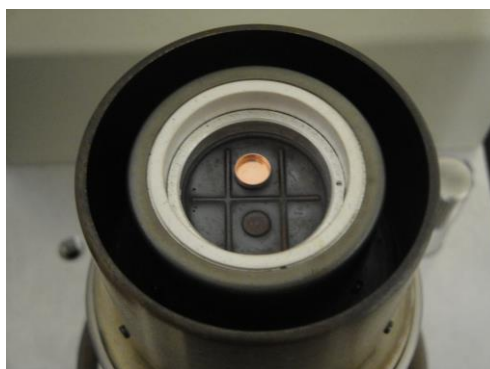


Figura 2.3.- Tamices empleados con aberturas menores a 20 micras

2.2.- Caracterización Física

2.2.1.- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), es una técnica de análisis térmico que se emplea para comprobar naturaleza amorfa de las aleaciones. Los análisis, se llevaron a cabo en un calorímetro diferencial de barrido *DSC 2920 Modulated* de la casa *TA instruments* [c] (Fig. 2.4.) y está conectado a una celda estándar modelo *2920 MDSC*. El sistema, se controla mediante el software “*TA Control Instrument*”.



La

Figura 2.4.- *DSC 2920 CE* empleado para comprobar la naturaleza amorfa

La muestra a analizar, se coloca sobre una cápsula de cobre de 5 mm de diámetro y posteriormente se sitúa, junto con la de referencia (cápsula vacía), en la célula de medida del calorímetro. El procedimiento de trabajo empleado consistió, en un equilibrado inicial a 40 °C, y después, se inicia una rampa de calentamiento a 10 °C min⁻¹, hasta los 700 °C, en atmósfera inerte de nitrógeno. La presencia de un pico bien definido y con flujo de calor positivo, indica el desarrollo de un proceso exotérmico ($\Delta H < 0$) asociado a la cristalización de la fase amorfa.

En los Anexos A de esta memoria, se puede observar la figura A.1. correspondiente a los termogramas obtenidos por DSC para los catalizadores estudiados en esta tesis.

2.2.2.- Difracción de Rayos X (XRD)

La Difracción de Rayos X (XRD), permite comprobar el carácter amorfo de las aleaciones obtenidas, mostrando los cambios estructurales durante el proceso de aleado. El equipo empleado fue un difractómetro D8 Advance (BRUKER) [d] con radiación $K\alpha$ de Cu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), en configuración $\theta - 2\theta$ con geometría Bragg-Brentano, equipado con rendijas automáticas y monocromador de grafito operando a 40 kV y 30 mA. Con este sistema, el tubo de rayos X está fijo, el portamuestras gira con un ángulo θ y el detector rota un ángulo 2θ , tal y como se muestra en la Fig. 2.5.



Figura 2.5.- Difractómetro *D8 Advance* (BRUKER) empleado para las medidas de XRD.

Se obtienen señales en forma de halo de considerable anchura, también conocida como zona de interferencia suave. El halo amorfo, pone de manifiesto la ausencia de orden de largo alcance en el material, pero evidencia el orden de corto alcance presente en los materiales amorfos, ya que muestran similitud en el número de átomos vecinos y en la relación de distancias atómicas en cualquier dirección de la muestra.

En los Anexos A de esta memoria, se puede observar la figura A.2. correspondiente a los difractogramas obtenidos por XRD para los catalizadores estudiados en esta tesis.

2.3.- Caracterización Química

2.3.1.- Microscopía Electrónica de Barrido – Microanálisis por Dispersión de Rayos X (SEM - EDX)

La Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Dispersión de Rayos X (SEM - EDX), son unas técnicas con numerosas aplicaciones, que sirven para ver la homogeneidad y composición química de las aleaciones estudiadas. La técnica SEM presenta la ventaja, frente a las demás técnicas, de poder observar el sector que se está analizando, así como la posibilidad de obtener imágenes de dicha zona. Con el microanálisis EDX, sin embargo, se pueden detectar trazas de elementos químicos. En cuanto a la fiabilidad de los resultados obtenidos con EDX, debemos decir que al error imputable a la técnica, se une el que se analice una zona muy puntual, por lo que se necesitan realizar varios análisis de la misma zona, para tener una visión más real de los datos obtenidos. Para ello, se toman varias muestras de una misma aleación, y se le realizan diferentes espectros en distintas zonas para conocer la composición atómica.

Se utilizó un equipo de Microscopio Electrónico de Barrido JEOL, modelo JSM-6400 (Fig. 2.6.) [e], equipado con microanálisis EDX (Link EXL II de Oxford) y un dispersor de longitud de onda de Rayos X (WDX, espec. JEOL).



Figura 2.6.- Microscopio electrónico de barrido marca *JEOL* modelo *JSM-6400*

En los Anexos A de esta memoria, se puede observar la tabla A.1. correspondiente a los valores experimentales obtenidos por EDX para los catalizadores estudiados en esta tesis.

2.4.- Fabricación del Ensamblaje Membrana-Electrodo (MEA)

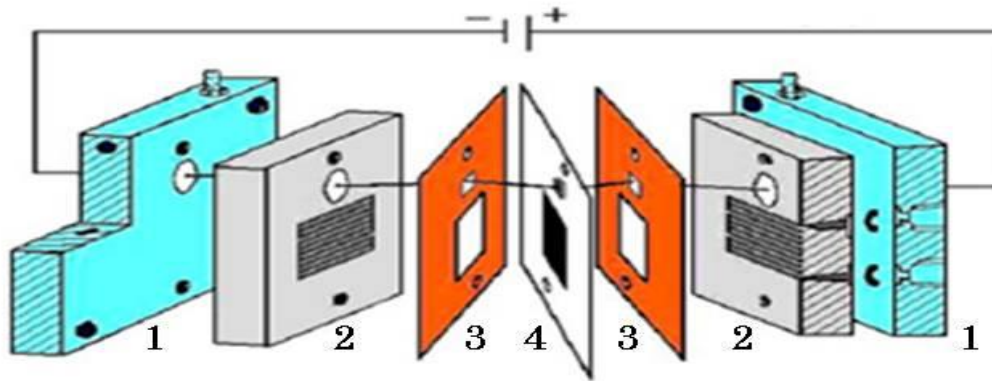


Figura 2.7.- Componentes de una celda tipo PEM

La Fig. 2.7. representa el interior de una celda de combustible de tipo PEM. Entre los componentes principales de este tipo de celda, se incluyen, las placas bipolares (1), que actúan como colectores para los electrones generados en el ánodo y que posteriormente, se inyectan al cátodo; las placas difusoras de gases (2), las cuales facilitan el acceso homogéneo de los gases (combustible y oxidante) a las capas catalíticas, facilitando la reacción; las juntas de silicona (gaskets) (3), cuya función es asegurar la estanqueidad del sistema; y el conjunto membrana-electrodo (4), denominado habitualmente MEA (Ensamblaje membrana-electrodo). En la Fig. 2.8. se representa una MEA con mayor detalle.

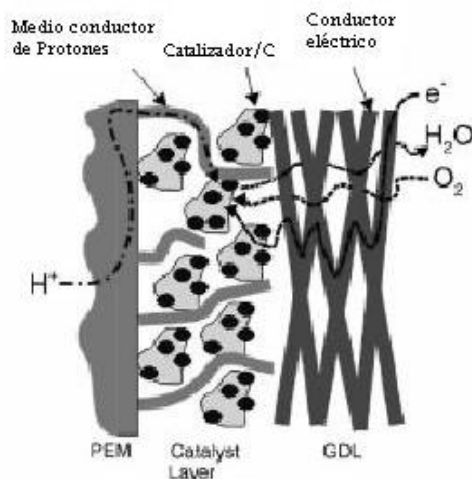


Figura 2.8.- Conjunto Membrana-Electrodo (MEA)

En la parte izquierda de la Fig. 2.8., se distingue la membrana, la cual suele ser un polímero perfluorado con grupos ácidos sulfónicos terminales (ver apartado 1.4 del capítulo 1). La parte central, la ocupa la capa catalítica, formada por catalizadores soportados sobre carbón, y la parte derecha de la figura representa la capa difusora de gases (GDL), la cual permite el acceso uniforme de los gases hacia los electrodos.

A la hora de fabricar un buen electrodo, es importante tener en cuenta la triple interfase que se ha de formar entre el gas reactante, las partículas de catalizador y el conductor iónico. La formación de dicha interfase, asegura conductividad iónica y electrónica, así como, un buen transporte de gases. Esta interfase, suele obtenerse impregnando las partículas de catalizador soportadas en carbón con algún aglutinante ionomérico (normalmente Nafion® líquido), antes de prensarlas sobre la membrana, para asegurar así, un buen contacto entre la mayoría de las partículas electro-catalíticas y el electrolito. Este paso, es decisivo para un buen funcionamiento del electrodo, ya que si la cantidad de aglutinante es insuficiente, los sitios catalíticos permanecen inactivos, mientras que si existe un exceso de ionómero líquido, éste puede bloquear los poros del sistema, con lo que el transporte de masa disminuye.

2.5.- Formulación de la Tintas

Las tintas empleadas, fueron preparadas por dos métodos distintos según el tipo de catalizador empleado. A continuación, se describen los diferentes constituyentes para la fabricación de tintas con catalizadores comerciales (1) y tintas con catalizadores amorfos (2).

1. Tinta de catalizadores comerciales:

- 0.4 mg cm⁻² de catalizador comercial de platino (20% en peso de Pt) soportado sobre carbón (Alfa Aesar GMBH & Co, ref. 035849).
- 120 µl de disolución de Nafion® (resina perfluorinada intercambiadora de iones al 20% en peso en mezcla de alcoholes alifáticos y H₂O, Sigma-Aldrich, ref. 527122); que actúa como aglutinante.
- 3 ml de etanol (disolvente); se utiliza para diluir los demás componentes de la tinta.
- 1 ml de agua destilada.

2. Tinta de catalizadores fabricados en el laboratorio:

- 40 mg de aleación bi-metálica amorfa de diámetro de partícula inferior a 20 µm.
- 15 mg de carbón vítreo (soporte catalítico) en forma de polvo de 2-12 µm (Sigma-Aldrich, ref. 484164) ó carbón vulcan XC72R mesoporoso tratado con HNO₃.
- 120 µl de disolución de Nafion® (resina perfluorinada intercambiadora de iones al 20% en peso en mezcla de alcoholes alifáticos y H₂O, Sigma-Aldrich, ref. 527122); que actúa como aglutinante.
- 3 ml de etanol (disolvente); se utiliza para diluir los demás componentes de la tinta.
- 1 ml de agua destilada.

Una vez preparadas las tintas, se deben sumergir en un baño de ultrasonidos durante 30 minutos aproximadamente, con objeto de homogeneizar las mismas.

De los dos tipos de carbones que se han utilizado en las tintas, con los catalizadores fabricados en el laboratorio, el carbón vulcan XC72R ha sido sometido a una activación química con KOH, en relación 1:1 (en peso), en un horno tubular hasta 750 °C durante 2h, en atmósfera inerte de nitrógeno. Una vez transcurrido el tratamiento térmico, se deja enfriar la muestra sin cortar la corriente del gas inerte. Posteriormente, la muestra se limpia con 500 ml de agua destilada y 200 ml de HNO₃, 3.8 M. A continuación, se vuelve a lavar con agua destilada otra vez, hasta obtener una pH del agua de lavado neutro. Finalmente, se coloca la muestra en una estufa a 100 °C durante 12h para que se seque [4]. De esta manera, con la activación con HNO₃, se consigue obtener un carbón mesoporoso, donde el tamaño de poro del carbón, se encuentra entre los 40-70 nm.

2.6.- Sistemas de Esprayado

Se han utilizado, dos sistemas distintos de esprayado, los cuales se pueden observar en las Fig. 2.9. y Fig. 2.10.

El equipo de la Fig. 2.9., está diseñado en el laboratorio y consta de un regulador con movimiento X-Y donde se colocará la membrana que va a ser pintada, un aerógrafo como sistema estático, un sistema de vacío para sujetar la membrana en el momento del pintado y evitar que se deforme, un agitador para mantener en agitación constante la tinta y una lámpara para evaporar el disolvente esprayado en la membrana. Todo el equipo se encuentra instalado en una vitrina con salida de humos y una campana extractora, para aspirar el etanol evaporado y las partículas catalíticas que puedan pasar a la atmósfera, ya que debido a su pequeño tamaño, son nocivas para la salud humana.



Figura 2.9.- Dispositivo para la fabricación de MEAs (sistema aerógrafo).

Por el contrario, el equipo de la Fig. 2.10. (EFD Nordson [f]), es un equipo industrial integrado por un robot dosificador (modelo DR2203) con movimiento en 3 ejes y una mesa de trabajo de 200x200 mm. El robot es controlado por un software mediante PC o consola. El equipo, consta también de una válvula atomizadora (modelo 781S) para esprayar la tinta, la cual es controlada por un controlador (Valve Mate™ modelo 8040), programado para controlar el tiempo de esprayado de la tinta y la presión de aire requerida para obtener la cobertura de la boquilla de la válvula que se desea. Además, al sistema se le ha integrado, una placa de vacío para que durante el momento de pintado, la membrana no se deforme, un sonicador para mantener en constante dispersión la tinta y una lámpara para evaporar el disolvente en el momento de pintado.

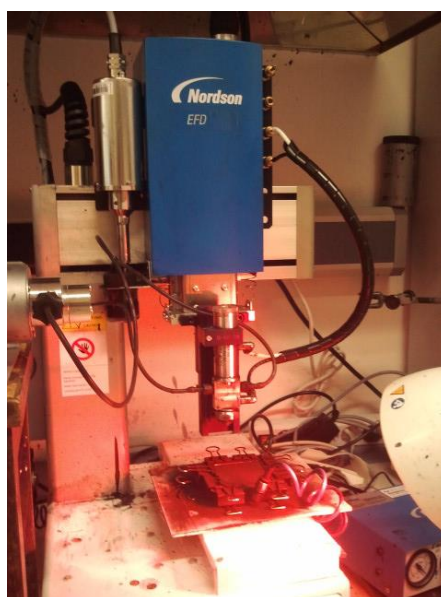


Figura 2.10.- Dispositivo para la fabricación de MEAs (sistema robot).

2.7.- Montaje de la Celda de Combustible: Hot-Pressing y Activación en HF

El procedimiento de montaje de una monocelda de combustible, es de gran importancia para el funcionamiento de la misma, ya que si éste no se realiza adecuadamente, su funcionamiento y rendimiento serán mucho peores de lo alcanzable con las mismas piezas. Inicialmente, se utiliza la técnica de *Hot-Pressing* (prensado isostático en caliente) que se muestra en la Fig. 2.11., para conseguir una mayor adhesión del conjunto MEA con la ayuda del calor y así, facilitar el montaje de la celda. El ensayo se realiza a una presión y temperatura determinada. En nuestro caso, se ha utilizado una presión de 50 kgf cm^{-2} y una temperatura de 120°C durante 3 minutos.



Figura 2.11.- Equipo de prensado empleado para el *Hot-Pressing*.

A continuación, se sumerge la membrana en HF 48% durante 5 segundos, para eliminar los posibles óxidos generados en el proceso de fabricación del catalizador, con el fin de aumentar su actividad catalítica [5, 6]. Se realizaron estudios de SEM-EDX para estudiar la morfología y composición de las aleaciones antes y después de la activación, y se demostró que la activación en HF, no alteraba la composición de la aleación, únicamente aumentaba la rugosidad de la misma [7-9]. Con la membrana prensada y activada, se pasa a realizar el montaje de la monocelda.



Figura 2.12.- Monocelda de 3x3 cm²



Figura 2.13.- Monocelda de 5x5 cm²

Los primeros estudios, se realizaron en monoceldas pequeñas de 3x3 cm² fabricadas en el laboratorio (Fig. 2.12.), después, se utilizaron monoceldas más grandes de 5x5 cm² (Fig. 2.13.) de la casa Scribner Associates Inc. [g].

Cada monocelda consta de dos placas bipolares con sus correspondientes colectores de corriente, de dos placas difusoras de gases con canales de distribución en forma de serpentín, de 2 juntas de silicona (gaskets). Las diferentes partes de la monocelda, van ensambladas mediante tornillos, lo cual permite una fácil apertura y cierre de la misma. La monocelda se aprieta con una llave dinamométrica a una presión de 2 N cm⁻².

2.8.- Medidas en monocelda tipo PEM

Una vez realizado el montaje de la monocelda, se estudia el comportamiento de la misma a diferentes condiciones de operación. Para ello, se han empleado dos estaciones diferentes.

La primera estación (Fig. 2.14.) es un equipo limitado por una serie de condiciones. Los flujos que se emplean, no pueden ser superiores a 0.1 L min⁻¹, se tiene que trabajar a temperatura ambiente, y los humidificadores tienen que estar encendidos o apagados. La adquisición de datos de cada ensayo, se llevo a cabo mediante el software *LabVIEW Instrument* (Nacional Instruments).



Figura 2.14.- Estación de medida para celdas de combustible.

La segunda estación (Fig. 2.15.), es de la casa Scribner Associates Inc. (modelo 850 e) integrada a un potencioestado de la misma casa (modelo 885). En esta estación se pueden emplear flujos de hasta 2 L min^{-1} en el ánodo y hasta 5 L min^{-1} en el cátodo. El grado de humedad de los humidificadores se puede controlar a través de la temperatura de los mismos y la temperatura de celda también puede ser controlada. La adquisición de datos se lleva a cabo a través del software FuelCell de Scribner Associates Inc.



Figura 2.15.- Estación de medida para celdas de combustible (Scribner Associates Inc.).

De los datos registrados, se obtienen dos tipos de curvas, las curvas de corriente-potencia y las curvas de voltaje-corriente, también llamadas curvas de polarización. Estas últimas, muestran una relación entre el voltaje de la celda (V) y la corriente (I) o densidad de corriente (I/A) de la misma y se obtienen, al realizar sobre la celda un programa de carga-descarga. Este programa, consiste en ir variando con el tiempo la resistencia interna de la estación a la que está conectada la celda, para que se refleje una variación de voltaje y corriente, que son los datos que se obtienen y se representan posteriormente. La curva, se divide en tres regímenes donde los procesos de activación, resistencia óhmica o transporte de materia son dominantes, ejerciendo un control sobre la velocidad de reacción. En cada uno de los regímenes, la estructura del electrodo, juega un papel muy importante en el comportamiento de la monocelda (Fig. 2.16.).

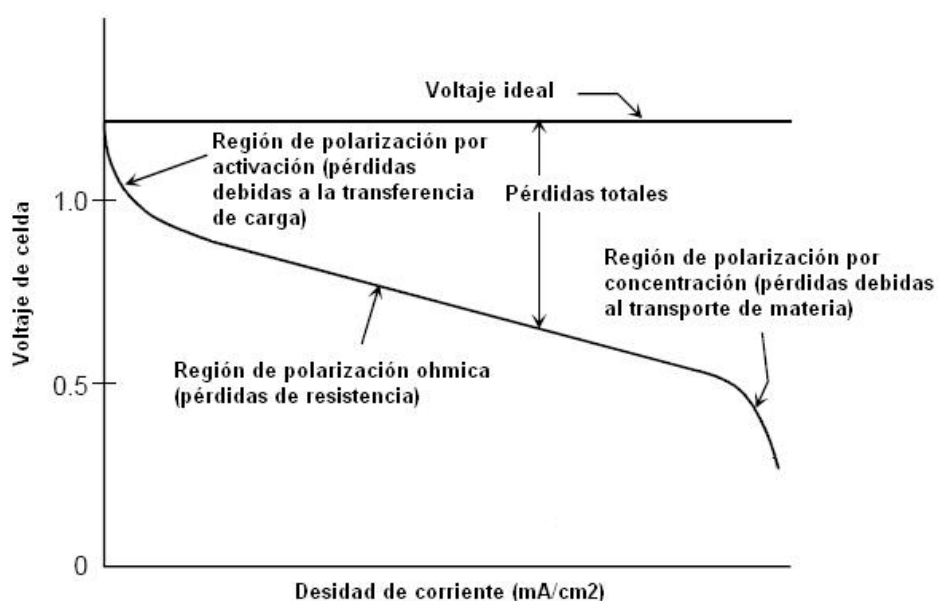


Figura 2.16.- Curva de polarización característica de una celda de combustible

Bibliografía Capítulo 2

Artículos, Libros y Tesis

- [1] José Enrique Barranco Riveros, *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, 2008.
- [2] A. Calka, J. S. Williams, *Mater. Sci. Forum*, 787 (1992) 88-90.
- [3] Y. Ogino, M. Miki, T. Yamasaki, T. Inuma, *Mater. Sci. Forum*, 795 (1992) 88-90.
- [4] Antxustegi M M, Pierna A R, Ruiz N, *Internat. J. of Hydrogen Energy* 39 (2014) 3978-3983.
- [5] K. Machida, M. Enyo, K. Kai, K. Suzuki, *J. Less-Comon Met.*, 100 (1984) 337.
- [6] M. L. Tradeau, J. Y. Huot, R. Schultz, D. Dussault, A. Van Neste, G. L. L'Espérance, *Phys. Rev. B*, 45 (1992) 4626.
- [7] R. González-Huerta, I. Guerra-Martínez, J. Santiago Lopez, A. R. Pierna, O. Solorza-Feria. *J. New Materials for Electrochemical Systems* 13 (2010) 171-6.
- [8] M. Sistiaga, A. Cuesta, A. R. Pierna, C. Gutierrez. *Surface Science* 410 (1998) 312-20.
- [9] J. Barroso, A. R. Pierna, T. C. Blanco, N. Ruiz, M. Sánchez. *Internat. J. of Hydrogen Energy* 38 (2013) 4079-88.

Páginas Web

- [a] http://pdf.directindustry.es/pdf/retsch/molinos-planetarios-de-bolas/Show/19308-1560-_3.html
- [b] <http://www.cisa.net/>
- [c] <http://www.tainstruments.com/default.aspx?siteid=11>
- [d] http://www.bruker-axs.com/d8_advance.html?&L=2
- [e] <http://www.jeol.co.jp/en/>
- [f] <http://www.nordson.com/es-es/divisions/efd/products/industrial-dispensing-robots/pages/default.aspx>
- [g] <http://www.scribner.com/850e-multi-range-fuel-cell-test-system.html>

Capítulo 3

Discusión de Resultados

Capítulo 3.- Discusión de Resultados	49
3.1.- Monocelda de 9 cm ² , temperatura de 25 °C y en condiciones de no humedad	51
3.1.1.- Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _(1-x) Y _x (x= 0 ó 0.4% at., Y= Ru, Sn, Pd, Rh, Co). Cátodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt)	51
3.1.1.1.- Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt ₁ , Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Sn). Cátodos: Pt comercial (20% en peso de Pt)	51
3.1.1.2.- Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Pd, Rh, Co). Cátodos: Pt comercial (20% en peso de Pt)	58
3.1.2.- Ánodos: Pt comercial (20% en peso de Pt). Cátodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Sn)	64
3.1.3.- Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4} . Cátodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Sn _{0.4}	66
3.2.- Monocelda de 25 cm ²	68
3.2.1.- Temperatura de 25 °C y en condiciones de no humedad	68
3.2.1.1.- Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Sn, Pd, Rh, Co). Cátodos: Pt comercial (20% en peso de Pt)	68
3.2.2. Influencia de la temperatura, 25 °C, 40 °C, 60 °C y 80 °C y 100% de humedad	73
3.2.2.1.- Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} , (X= Ru, Pd, Rh, Co). Cátodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt)	73
3.2.1.1.1.- Influencia del soporte carbonoso: Carbón vítreo comercial (Sigma-Aldrich)	73
3.2.1.1.2.- Influencia del soporte carbonoso: Vulcan XC72R tratado (mesoporoso)	79
3.2.2.2.- Ánodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt). Cátodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Pd, Rh, Co)	85
3.2.2.3.- Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} , (X= Ru, Pd, Rh, Co). Cátodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Sn _{0.4}	91
Bibliografía	98

Los estudios cinéticos de electro-catálisis, de los catalizadores empleados en esta tesis, fueron realizados previamente en tesis y trabajos anteriores [1-6]. Aquí nos centraremos, en los resultados in situ obtenidos en monocelda H_2/O_2 .

3.1.- Monocelda de 9 cm², temperatura de 25 °C y en condiciones de no humedad.

Las condiciones de operación han sido las siguientes: la monocelda empleada ha sido de 9 cm², se ha empleado una temperatura de 25 °C, en condiciones de 0% de humedad relativa (HR) (condiciones impuestas por la estación de medidas que se ha empleado). El sistema utilizado para el pintado de las membranas ha sido a través de un aerógrafo. Como soporte de los catalizadores, se ha empleado un carbón vítreo de la casa Sigma-Aldrich. Los parámetros de experimentación en todos los ensayos, en el banco experimental de medidas de celdas de combustible han sido de 20 ml min⁻¹ de caudal de O_2 a 0.5 bares de presión y 40 ml min⁻¹ de caudal de H_2 a 1 bar de presión.

**3.1.1.- Ánodos: $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{(1-x)}Y_x$ ($x= 0$ ó 0.4% at. $Y= Ru, Sn, Pd, Rh, Co$).
Cátodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt).**

3.1.1.1.- Ánodos: $Ni_{59}Nb_{40}Pt_1$, $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0.6}X_{0.4}$ ($X= Ru, Sn$). Cátodos: Pt comercial (20% en peso de Pt).

Las membranas estudiadas en este apartado, han sido Nafion 117, Nafion 115 y Nafion XL. Como catalizadores anódicos, se han estudiado $Ni_{59}Nb_{40}Pt_1$, $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0.6}Ru_{0.4}$ y $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0.6}Sn_{0.4}$. En la parte catódica, se ha utilizado Pt comercial (20% de Pt en peso) de la compañía Johnson Matthey de la casa Alfa Aesar. Estos estudios fueron presentados en el proyecto de investigación del programa de doctorado en junio de 2011, los resultados obtenidos se muestran a continuación:

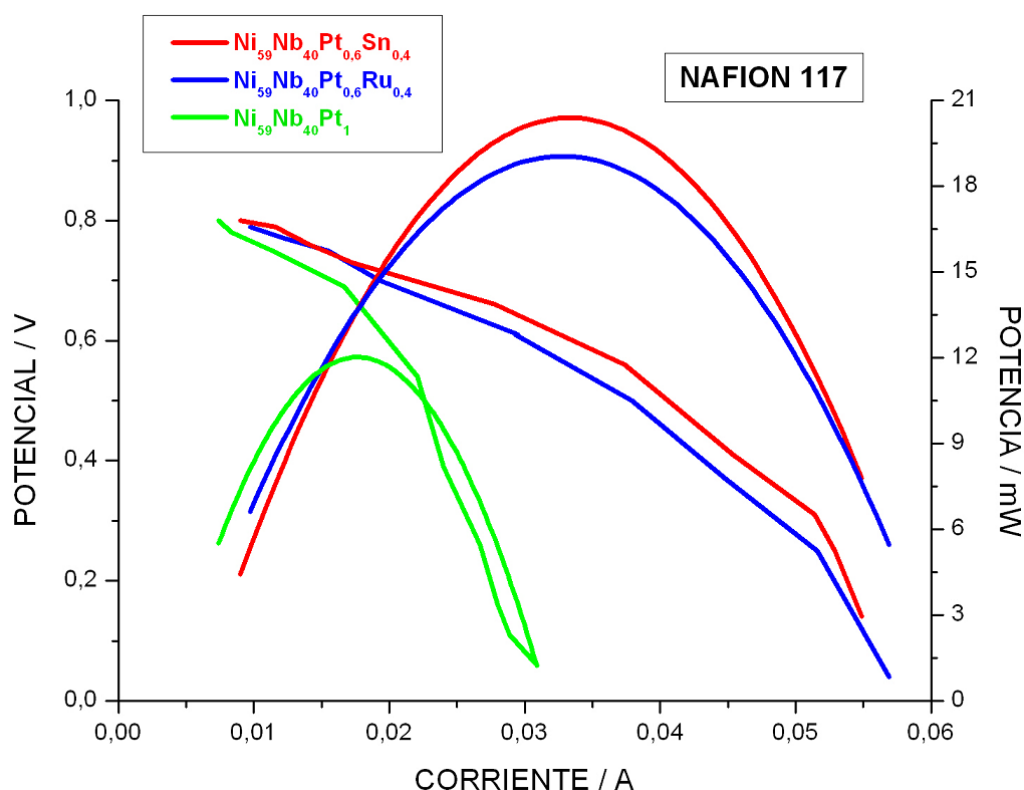


Figura 3.1.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los tres catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion 117, a 25 °C y 0% HR.

Como se puede observar en la figura 3.1., empleando la membrana de Nafion 117, los catalizadores bi-metálicos de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ se comportan de una forma similar, obteniéndose un valor máximo de potencia parecido para ambos catalizadores, de 19.10 mW a 0.0330 A de corriente y 0.57 V de potencial respectivamente, para el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}$ y de 20.40 mW a 0.0331 A de corriente y 0.61 V de potencial, para el catalizador compuesto por $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$. La carga de catalizador anódica empleada para ambos catalizadores, ha sido de 0.010 mg Pt cm⁻². Finalmente, los valores de actividad y potencia másica para el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}$ han sido de 0.358 kA g⁻¹ Pt y 0.21 kW g⁻¹ Pt respectivamente, y para el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ de 0.368 kA g⁻¹ Pt y 0.23 kW g⁻¹ Pt. Todos estos valores, se muestran en la tabla 1 y las gráficas correspondientes a actividad y potencia másica, se pueden ver en el apartado de Anexos B de esta memoria.

Del mismo modo, se hizo el estudio para las membranas de Nafion 115 y Nafion XL. Las gráficas obtenidas se muestran a continuación (figuras 3.2. y 3.3.):

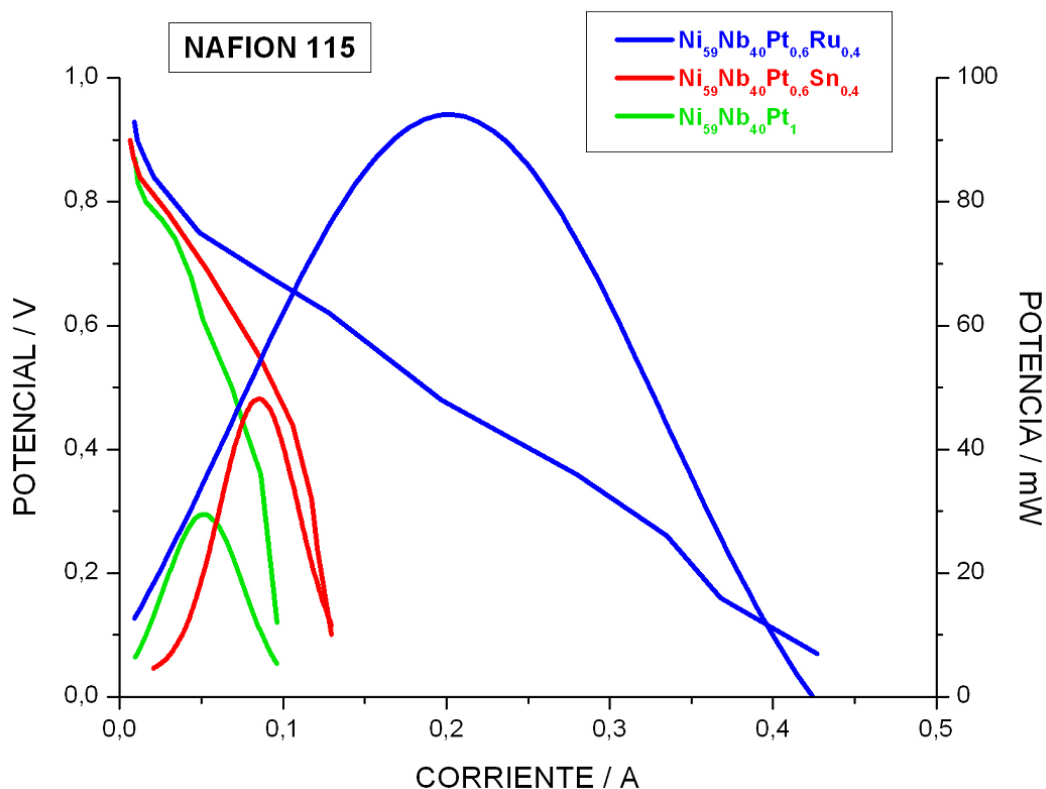


Figura 3.2.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los tres catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion 115, a 25 °C y 0% HR.

Con la membrana Nafion 115, se ve claramente que el catalizador formado por $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}$, es el que mejor comportamiento de potencia adquiere, alrededor de 94.10 mW a un valor de corriente de 0.2035 A y 0.46 V de potencial respectivamente. Un valor de potencia, casi el doble que el obtenido para la misma membrana, con el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ (49.80 mW) y tres veces superior que el obtenido con el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_1$ (29.62 mW). La carga de catalizador anódica utilizada para el $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}$ ha sido de 0.0103 mg Pt cm⁻². Los valores de actividad y potencia másica para el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}$, han sido de 2.155 kA g⁻¹ Pt y 1.01 kW g⁻¹ Pt respectivamente, los cuales se muestran en la tabla 3.1.

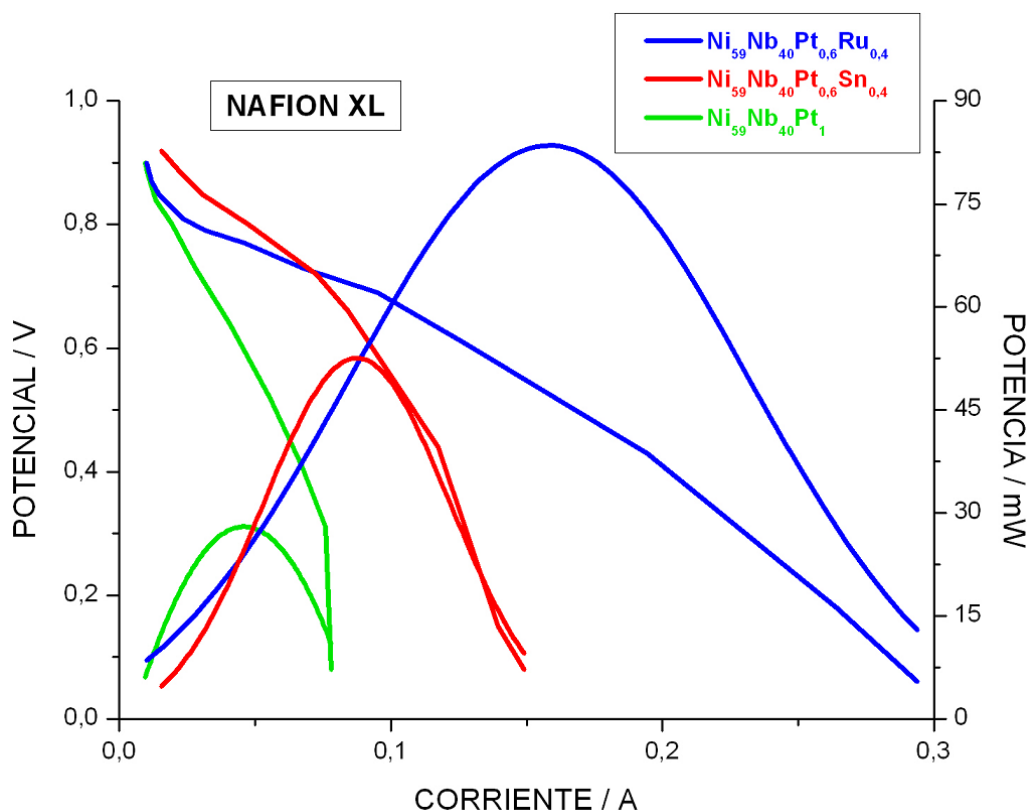


Figura 3.3.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los tres catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion XL, a 25 °C y 0% HR.

Con la membrana Nafion XL, es el catalizador formado por $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}$, el que mejor comportamiento de potencia ofrece, alrededor de 83.42 mW a 0.1620 A de corriente y 0.51 V de potencial. La carga de catalizador anódica utilizada en este caso ha sido de 0.0104 mg Pt cm^{-2} . Los valores de actividad y potencia másica han sido de 1.725 kA g^{-1} Pt y 0.89 kW g^{-1} Pt respectivamente, los cuales se pueden observar en la tabla 3.1.

Como se ha podido observar en las tres figuras (figuras 3.1., 3.2. y 3.3.), la presencia de un segundo metal en la aleación como un co-catalizador, modifican las propiedades electrónicas del platino, lo que ayuda a aumentar notablemente, la actividad catalítica del mismo. La aleación formada por $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_1$, ofrece un menor comportamiento de potencia que las aleaciones bi-metálicas estudiadas de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$, donde

además de disminuir en un 40% la cantidad de Pt adicionado, se consigue también, debido a la presencia del co-catalizador, obtener un mejor comportamiento de potencia en la monocelda (hasta 3 veces superior), por el efecto bi-catalítico y bi-funcional del catalizador anódico [7-12].

En la tabla 3.1., se recogen los resultados obtenidos para los tres catalizadores anódicos estudiados y para las tres membranas empleadas.

Membrana	Catalizador anódico	Carga catalizador / mg Pt cm ⁻²	E / V	I / A	Potencia máxima / mW	Actividad másica / kA g ⁻¹ Pt	Potencia másica / kW g ⁻¹ Pt
NAFION 117	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt ₁	0.0171	0.65	0.0185	12.02	0.120	0.08
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4}	0.0102	0.57	0.0330	19.10	0.358	0.21
	Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Sn_{0.4}	0.0100	0.61	0.0331	20.40	0.368	0.23
NAFION 115	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt ₁	0.0163	0.60	0.0505	29.62	0.344	0.20
	Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Ru_{0.4}	0.0103	0.46	0.2035	94.10	2.155	1.01
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Sn _{0.4}	0.0102	0.55	0.0930	49.80	1.016	0.55
NAFION XL	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt ₁	0.0166	0.58	0.0480	28.09	0.321	0.19
	Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Ru_{0.4}	0.0104	0.51	0.1620	83.42	1.725	0.89
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Sn _{0.4}	0.0100	0.65	0.0840	54.20	0.929	0.60

Tabla 3.1.- Datos para los tres catalizadores amorfos estudiados como ánodos en una monocelda de hidrógeno de 9 cm² y membranas Nafion 117, Nafion 115 y Nafion XL, a 25 °C y 0% HR.

A la vista de los resultados obtenidos, se puede decir, que en general, para la monocelda de 9 cm² y para las tres membranas de Nafion estudiadas (Nafion 117, Nafion 115 y Nafion XL), el catalizador bi-metálico formado por Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Ru_{0.4} es el que mejor se comporta como ánodo para una monocelda PEM de H₂/O₂. Con los catalizadores bi-metálicos formados por Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Sn_{0.4} y Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Ru_{0.4}, se obtienen mejores valores de potencia y corriente que con el catalizador compuesto por Ni₅₉Nb₄₀Pt₁, debido al efecto bi-catalítico y bi-funcional que se ha explicado anteriormente. Se obtiene un valor de potencia, de casi el doble para la membrana de Nafion 117, y entre 2 y tres veces superior para las membranas de Nafion 115 y Nafion XL. Por otro lado, y de acuerdo con los estudios basados en Absorción de Rayos X cerca de la estructura de borde (XANES) y Absorción de Rayos X extendidos a la estructura fina (EXAF)

realizados por E. A. Ticianelli [13, 14], muestran como la presencia de co-catalizadores modifican las propiedades electrónicas del platino, en concreto, la nube electrónica del platino, reduciéndose así la monocapa de CO_{ads} , favoreciéndose su electro-oxidación debido al aumento de los centros activos de platino. Observando las configuraciones electrónicas que poseen estos metales y el platino:

Pt [Xe] $4f^{14} 5d^9 6s^1$ (Grupo VIIIB)

Ru [Kr] $4d^7 5s^1$ (Grupo VIIIB)

Sn [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$ (Grupo IVA)

podemos observar, que unos presentan orbitales d llenos, y otros vacíos. Los orbitales atómicos d tienen formas y orientaciones pronunciadas, las cuales son retenidas en el metal. Por otra parte, los electrones de los orbitales s, se encuentran fuertemente deslocalizados, formando bandas más anchas. Dentro de las bandas, existen diferentes niveles de energía, y cada nivel en la banda se asocia a un estado energético. Un parámetro importante, es la densidad de estado (DOS), es decir, el número de estados con una energía dada [15] y el nivel energético lleno más alto se conoce como nivel de Fermi (EF). A medida que nos desplazamos hacia la derecha en la tabla periódica, las bandas d se vuelven más estrechas y los niveles EF disminuyen.

Haciendo un análisis más exhaustivo, la diferencia fundamental entre los diferentes metales, viene dado por la posición del nivel EF en la estructura de banda. En el caso del platino y el rutenio, el nivel EF está situado en el borde energético superior de la banda d y así, estos metales poseen una alta DOS cercana a la energía de Fermi, siendo más reactivos entre ellos. Por el contrario, en el caso del platino y el estaño, el nivel EF se encuentra por encima del borde de la banda d, cercano a la banda s, mostrando menos DOS en la energía de Fermi, siendo menos reactivos.

Hay que indicar, que no siempre la transferencia electrónica ocurre en las proximidades de la superficie. Hay que tener en cuenta, que las interacciones entre la superficie catalítica y la molécula a electro-oxidar, es muy pequeña, por lo que, es necesario una transferencia electrónica rápida. La presencia de estos segundos metales, aumenta lo que se conoce como las densidades de estado locales (LDOS), los cuáles son funciones de la energía y el espacio [16]. A mayor LDOS en los niveles EF, se favorece la reacción electroquímica.

La deslocalización de los electrones en el orbital p del estaño, de mayor energía, genera un aumento energético en el nivel EF, haciendo que sea menos reactivo con el platino. El rutenio, al igual que el platino, no posee la banda d completa. Su influencia en el nivel de EF no es tan significativa ya que los electrones de la banda d están próximos en energía.

3.1.1.2.- Ánodos: $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{X}_{0.4}$ (X= Pd, Rh, Co). Cátodos: Pt comercial (20% en peso de Pt).

Posteriormente, se estudiaron las mismas membranas empleadas en el apartado 3.1.1.1. y la misma monocelda de 9 cm², pero empleando otros catalizadores bi-metálicos como ánodos, en concreto, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$, a una temperatura de 25 °C y en condiciones de 0% de humedad. Como catalizador catódico, se siguió empleando un Pt comercial (20% en peso de Pt). Estos estudios fueron presentados en el 63º Congreso de la Sociedad Internacional de Electroquímica (ISE) en agosto de 2012 en Praga (República Checa). Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

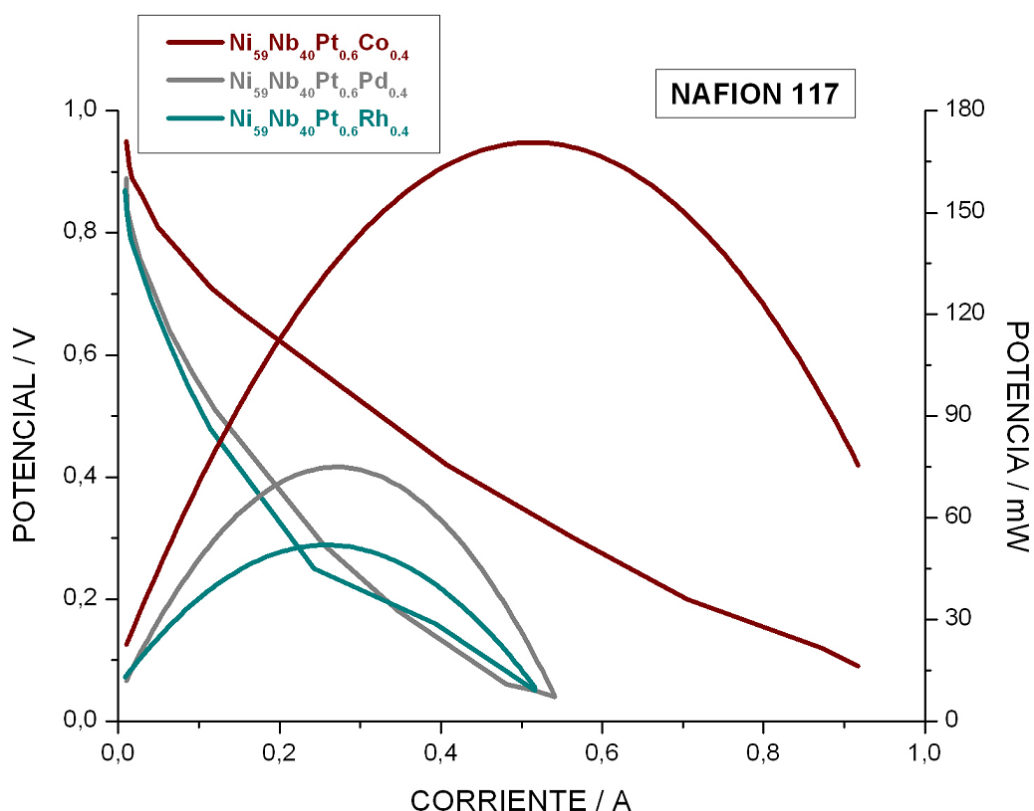


Figura 3.4.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los tres catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion 117, a 25 °C y 0% HR.

Con la membrana Nafion 117, el catalizador anódico formado por $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ es el que mejor se comporta, respecto a los otros dos catalizadores anódicos estudiados como se puede observar en la figura 3.4. El valor de potencia obtenido para este catalizador, es casi 3 veces superior al obtenido con los otros dos catalizadores estudiados, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$. De los resultados cuantitativos que se muestran en la tabla 3.2., se observa, como con la misma carga de catalizador, los resultados del $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ son mucho mejores que los de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$, lo que se puede atribuir a la presencia del cobalto, que mejora la actividad catalítica del platino, por el carácter bi-funcional del catalizador, así como por su influencia en los niveles de Fermi.

Si comparamos la potencia másica, de los tres catalizadores estudiados, se observa que el $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$, duplica al $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$ y triplica al $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$, esto puede asociarse con la alta reactividad del cobalto con los grupos hidroxilos, lo que dan lugar a una disminución del envenenamiento del catalizador, incrementando así su eficacia.

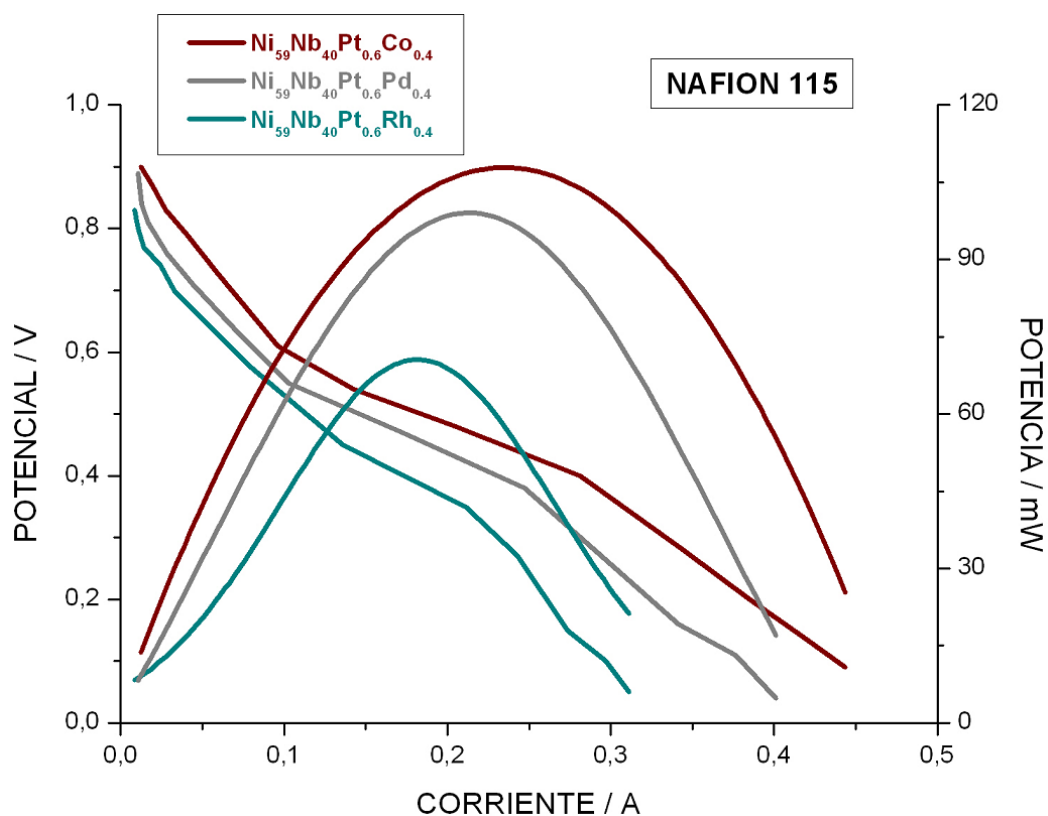


Figura 3.5.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los tres catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion 115, a 25 °C y 0% HR.

En el caso de la membrana Nafion 115, también es el catalizador formado por $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ con el que mejor comportamiento de potencia se obtiene, pero en este caso, no existiendo gran diferencia con respecto al catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$. Sin embargo, si se observa una gran diferencia con respecto al catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$, cuya potencia eléctrica es 3/2 inferior que la del catalizador $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$, como se puede observar en la figura 3.5., no obstante, la potencia másica es superior en el caso del $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$ con relación a los otros dos catalizadores.

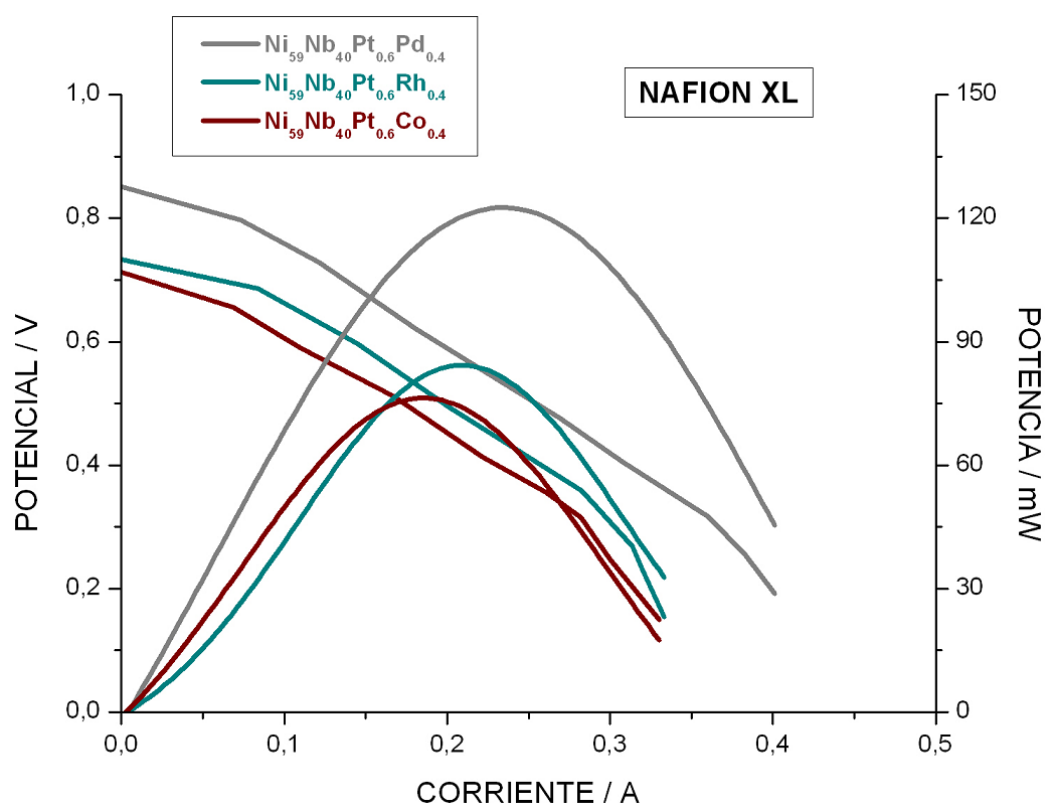


Figura 3.6.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los tres catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion XL, a 25 °C y 0% HR.

A continuación, se realizó el estudio con la membrana Nafion XL, en este caso, es el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$ el que mejor comportamiento en

potencia tiene, seguido del catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$ y por último, se encuentra el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$, tal y como se puede observar en la figura 3.6.

En la tabla 3.2., se muestran los resultados para los tres catalizadores y las tres membranas empleadas en este estudio.

Membranas	Catalizador anódico	Carga catalizador / mg Pt cm^{-2}	E / V	I / A	Potencia máxima / mW	Actividad másica / $\text{kA g}^{-1} \text{Pt}$	Potencia másica / $\text{kW g}^{-1} \text{Pt}$
NAFION 117	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$	0.0137	0.25	0.2936	73.40	2.381	0.60
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$	0.0135	0.22	0.2572	52.22	2.086	0.42
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$	0.0140	0.33	0.5151	169.98	4.178	1.38
NAFION 115	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$	0.0566	0.42	0.2240	102.48	0.440	0.20
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$	0.0288	0.37	0.1907	70.56	0.736	0.27
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$	0.0661	0.45	0.2458	110.61	0.413	0.19
NAFION XL	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$	0.0708	0.52	0.2355	122.64	0.370	0.19
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$	0.0450	0.45	0.2092	85.04	0.517	0.21
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$	0.1500	0.45	0.1923	76.32	0.142	0.06

Tabla 3.2.- Datos para los tres catalizadores amorfos estudiados como ánodos en una monocelda de hidrógeno de 9 cm^2 y membranas Nafion 117, Nafion 115 y Nafion XL, a 25°C y 0% HR.

Si observamos la tabla 3.2, y nos fijamos en el valor de potencia máxima, con la membrana Nafion 117, sería con el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ el que mayor potencia obtendría, en concreto, obteniéndose un valor de 169.98 mW a 0.5151 A de corriente y 0.33 V de potencial. Para la membrana Nafion 115, también sería el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ el que mayor valor de potencia obtendría, con 110.61 mW a 0.2458 A de corriente y 0.45 V de potencial. Por otro lado, para la membrana Nafion XL, el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$, sería el más conveniente, obteniéndose un valor de potencia de 122.64 mW a 0.2355 A de corriente y 0.52 V de potencial. En cuanto a actividad y potencia másica se refiere, será la membrana de Nafion 117 y el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$, el que obtienen mejores valores, $4.178 \text{ kA g}^{-1} \text{Pt}$ y $1.38 \text{ kW g}^{-1} \text{Pt}$, siendo a su vez, el que mayor carga de catalizador emplea, para la misma membrana, $0.0140 \text{ mg Pt cm}^{-2}$. Para la membrana Nafion 115 y el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$, se obtienen

unos valores de $0.736 \text{ kA g}^{-1} \text{ Pt}$ y $0.27 \text{ kW g}^{-1} \text{ Pt}$, siendo el que menor carga de catalizador emplea para la misma membrana, $0.0288 \text{ mg Pt cm}^{-2}$. Por último, para la membrana Nafion XL y el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$, se obtienen los valores más altos de actividad y potencia másica, $0.517 \text{ kA g}^{-1} \text{ Pt}$ y $0.21 \text{ kW g}^{-1} \text{ Pt}$ respectivamente, también, con menor carga de catalizador, $0.0450 \text{ mg Pt cm}^{-2}$.

Todas las figuras de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica de este apartado, con los tres catalizadores empleados y las tres membranas estudiadas, se encuentran en el apartado de Anexos B de esta memoria.

Observando las configuraciones electrónicas que poseen estos metales y el platino:

Pt [Xe] $4f^{14} 5d^9 6s^1$ (Grupo VIIIB)

Pd [Kr] $4d^{10}$ (Grupo VIIIB)

Rh [Kr] $4d^8 5s^1$ (Grupo VIIIB)

Co [Ar] $4s^2 3d^7$ (Grupo VIIIB)

vemos que todos los metales, pertenecen al mismo grupo (VIIIB) por lo que comparten propiedades químicas similares, sin embargo, debido al efecto de la nube electrónica del platino que ejerce en cada co-catalizador, su comportamiento en monocelda H_2/O_2 es diferente. El Pd al poseer el orbital d lleno en la última capa [17, 18], lo hace muy estable, lo que significa, que quitar un electrón de su orbital d completo sería más complicado y necesitaríamos aportar más energía [19]. Además, por otro lado, el Pd absorbe grandes cantidades de hidrógeno molecular (H_2) a temperatura ambiente [20] lo que implica también la no desorción del hidrógeno y por lo tanto, el atrapamiento del electrón en el metal, impidiendo su salida. El Rh, sin embargo, a pesar de tener una configuración electrónica similar al Pt, donde el nivel de Fermi está situado en el borde energético superior de la banda d, obteniendo una alta DOS cercana a la energía de Fermi [21], no es

tan reactivo en presencia de hidrógeno como el Co o el Pd. Por otra parte, estudios bibliográficos muestran que el Rh es más efectivo para la electro-oxidación de alcoholes, y en concreto, en la electro-oxidación de etanol [22-24] y bioetanol [5, 6]. Finalmente, estudios realizados por P. B. Balbuena y E. A. Ticianelli [25-27], demuestran que existen variaciones importantes en la banda d del platino debido a la presencia de cobalto, lo que les confiere unas excelentes propiedades para su aplicación como ánodos y cátodos en monocelda de H_2/O_2 .

A la vista de los resultados obtenidos, se puede deducir, que en general, con la monocelda de 9 cm^2 y los tres catalizadores estudiados en este apartado, es la membrana Nafion 117 con el catalizador $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0.6}Co_{0.4}$, la que mejores valores de potencia ofrece, 169.98 mW, en una celda PEM de H_2/O_2 . Por otra parte, si observamos los datos desde el punto de vista económico, es también el catalizador $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0.6}Co_{0.4}$ soportado sobre la membrana Nafion 117, el que mejores resultados presenta, con $1.38\text{ kW g}^{-1}\text{ Pt}$.

3.1.2.- Ánodos: Pt comercial (20% en peso de Pt). Cátodos: $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{X}_{0.4}$ (X= Ru, Sn).

La membrana estudiada en este apartado, ha sido Nafion 117. Como catalizador anódico, se ha utilizado un Pt comercial (20% de Pt en peso) de la compañía Johnson Matthey de la casa Alfa Aesar. En el cátodo, se han empleado los catalizadores amorfos de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$. Estos estudios, fueron presentados en el congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE) en marzo de 2012 en Fortaleza (Brasil).

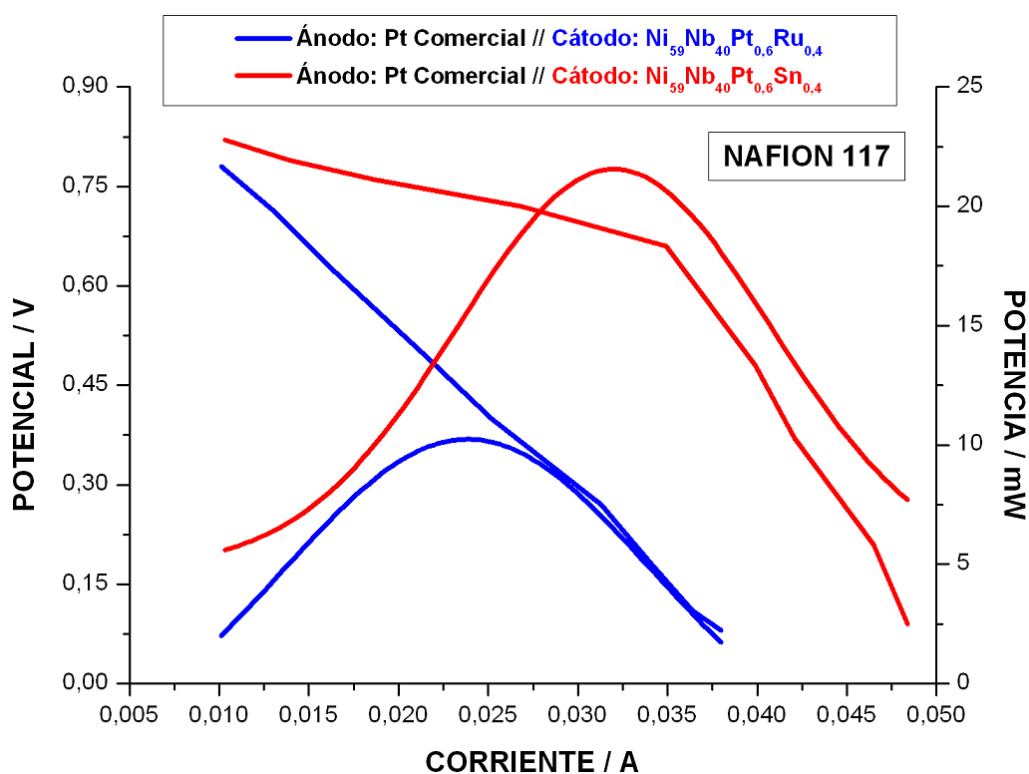


Figura 3.7.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los dos catalizadores catódicos estudiados y membrana Nafion 117, a 25 °C y 0% HR.

Como se puede observar en la figura 3.7., se obtiene un valor máximo de potencia para el catalizador catódico de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ de 21,56 mW a 0,0319 A de corriente y 0,68 V de potencial (tabla 3). Este resultado, concuerda con los estudios realizados por O. Solorza-Feria [28-29], donde el

catalizador catódico de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ se comporta mejor que el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ en la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en medio ácido.

Los valores cuantitativos con respecto a la membrana Nafion 117 empleada y los dos catalizadores catódicos estudiados, se muestran en la tabla 3.3.

Membrana	Cátodo	Carga catalizador / mg Pt cm ⁻²	E / V	I / A	Potencia máxima / mW	Actividad másica / kA g ⁻¹ Pt	Potencia másica / kW g ⁻¹ Pt
NAFION 117	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$	0.0122	0.43	0.0239	10.24	0.215	0.09
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	0.0087	0.68	0.0319	21.56	0.413	0.29

Tabla 3.3.- Datos para $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ estudiados como cátodos, en una monocelda de hidrógeno de 9 cm² y membrana Nafion 117, a 25 °C y 0% HR.

Analizando la tabla 3.3. y centrándonos principalmente en los valores de actividad másica y potencia másica, vemos que los valores para el catalizador catódico de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ son de 0.413 kA g⁻¹ Pt y 0.29 kW g⁻¹ Pt respectivamente. El valor de actividad másica es prácticamente el doble que el obtenido para el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ y el valor de potencia másica, es de tres veces superior. La representación gráfica correspondiente a estos valores, se encuentra en los Anexos B de esta memoria.

3.1.3.- Ánodos: $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$. Cátodos: $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$.

La membrana estudiada en este apartado, ha sido Nafion 117. Como catalizador anódico se ha empleado $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$. Por otra parte, como cátodo, y en consecuencia a los resultados obtenidos en el apartado anterior, se ha usado el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$.

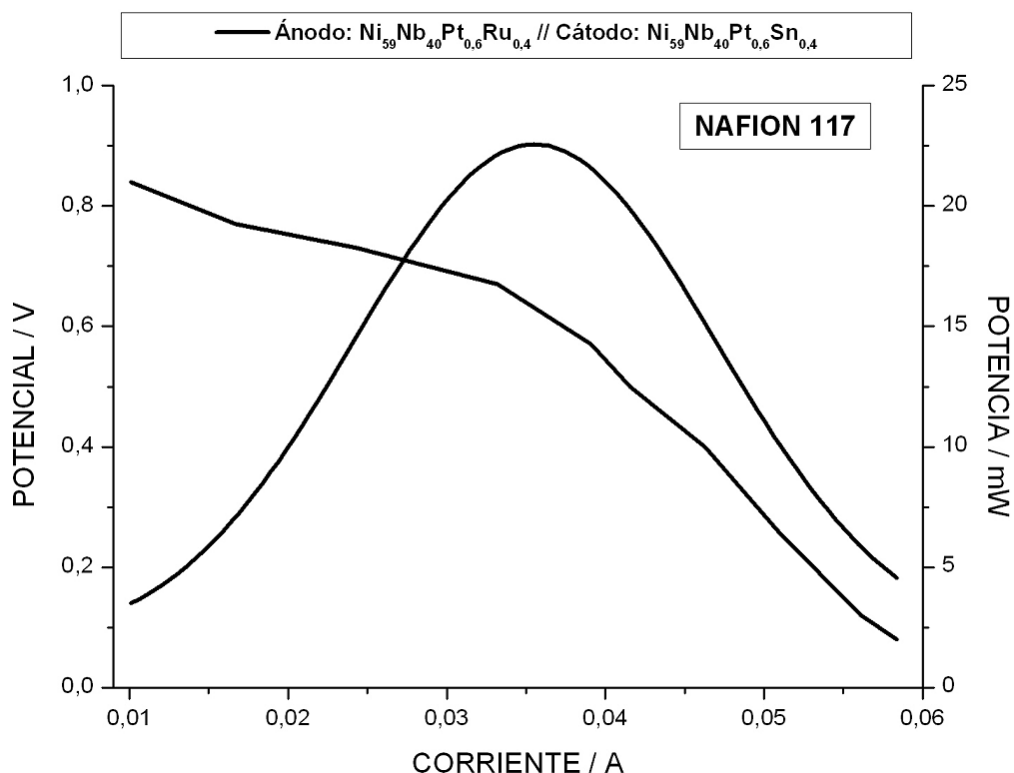


Figura 3.8.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para el catalizador anódico de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ como cátodo, la membrana Nafion 117. Monocelda de 9 cm^2 a 25°C y 0% de HR.

En este estudio, empleando $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ como ánodo y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ como cátodo, se comprobó el comportamiento en potencia de estos catalizadores en monocelda de H_2/O_2 , sustituyendo así al Pt comercial que se había empleado como cátodo, en todos los ensayos realizados hasta el momento. Como se muestra en la figura 3.8., se obtiene un valor máximo de potencia de 22.56 mW a 0.0355 A de corriente y 0.63 V de potencial. Los valores cuantitativos, se muestran en la tabla 3.4.

Membrana	Ánodo / Cátodo	Carga catalizador / mg Pt cm ⁻²	E / V	I / A	Potencia máxima / mW	Actividad másica / kA g ⁻¹ Pt	Potencia másica / kW g ⁻¹ Pt
NAFION 117	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4} / Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Sn _{0.4}	0.0122	0.63	0.0355	22.56	0.356	0.22

Tabla 3.4.- Datos para Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Ru_{0.4} estudiado como ánodo y Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Sn_{0.4} estudiado como cátodo, en una monocelda de hidrógeno de 9 cm² y membrana Nafion 117, a 25 °C y 0% HR.

Si comparamos los valores de potencia máxima de la tabla 3.4. (22.56 mW) frente al obtenido en la tabla 3.1. (19.10 mW), donde se ha empleado Pt comercial como cátodo, se puede ver claramente que la diferencia no es muy grande (apenas de 3 mW). Pero, es importante destacar, la cantidad de Pt que se ha empleado en la parte del cátodo en los resultados de la tabla 3.1 (20% en peso de Pt) y los resultados de la tabla 3.4. (1.6% en peso de Pt), donde para obtener un valor de potencia similar, el coste final obtenido sería bastante menor.

3.2.- Monocelda de 25 cm².

3.2.1.- Temperatura de 25 °C y en condiciones de no humedad.

Las condiciones de operación han sido las siguientes: la monocelda empleada ha sido de 25 cm², se ha empleado una temperatura de 25 °C en condiciones de no humedad (condiciones impuestas por la estación de medidas que se ha empleado). El sistema utilizado para el pintado de las membranas ha sido a través de un aerógrafo. Como soporte carbonoso para la preparación de las tintas anódicas, se ha usado un carbón vítreo de la casa Sigma-Aldrich. El catalizador en la parte del cátodo, siguió siendo un Pt comercial (20% en peso de Pt). Los parámetros de experimentación en todos los ensayos, en el banco experimental de medidas de celdas de combustible, han sido de 20 ml min⁻¹ de O₂ a 0.5 bares de presión y 40 ml min⁻¹ de H₂ a 1 bar de presión. Los estudios de este apartado junto con los del apartado 3.1.1.1. son objeto de la primera publicación relacionado con esta tesis [30].

3.2.1.1.- Ánodos: Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}X_{0.4} (X= Ru, Sn, Pd, Rh, Co). Cátodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt).

Como catalizadores anódicos se emplearon los siguientes: Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Ru_{0.4}, Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Sn_{0.4}, Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Pd_{0.4}, Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Rh_{0.4} y Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Co_{0.4}. Como catalizador catódico, se siguió empleando Pt comercial (20% en peso de Pt) y las membranas estudiadas han sido: Nafion 117, Nafion 115 y Nafion XL.

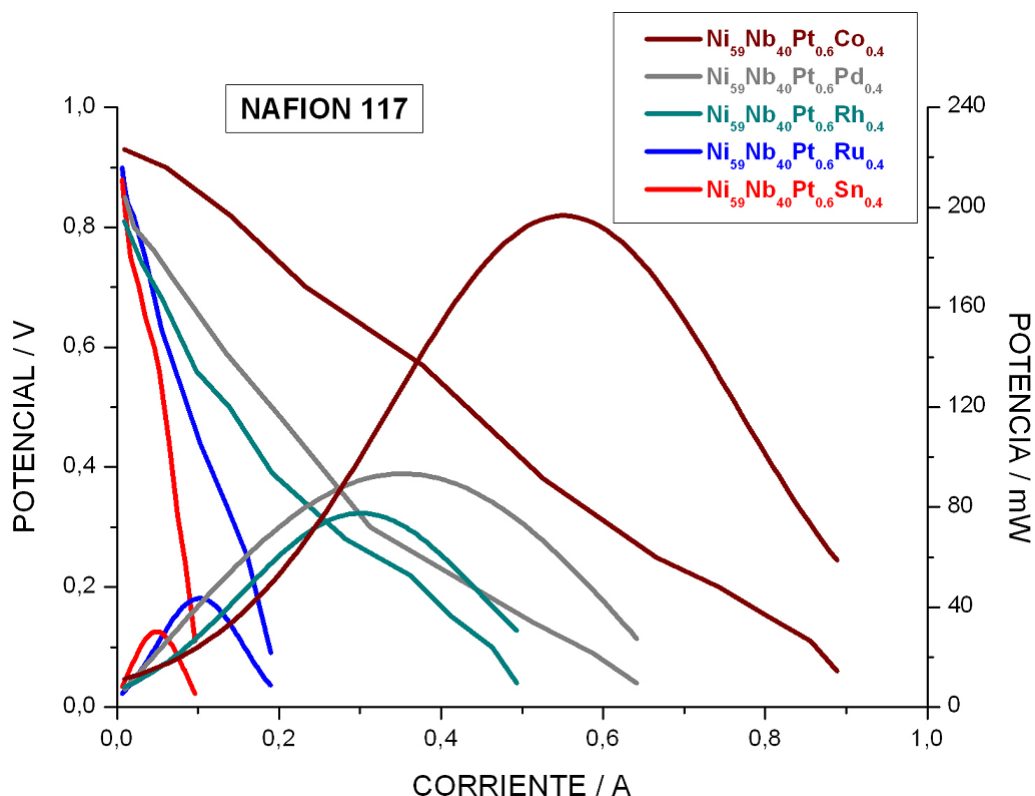


Figura 3.9.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cinco catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion 117, a 25 °C y 0% HR.

En la figura 3.9., se observa claramente, que para la membrana Nafion 117 y los cinco catalizadores anódicos estudiados, el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ es el que mejor comportamiento de potencia adquiere, 198.06 mW a 0.5659 A de corriente y 0.35 V de potencial. Este valor es aproximadamente el doble que el obtenido para los catalizadores de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$, 4 veces superior para el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ y hasta 6 veces superior para el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$.

Al igual que sucedía con la membrana Nafion 117 en la celda de 9 cm², es el catalizador anódico formado por $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ el que mejor comportamiento de potencia presenta en una monocelda PEM de H₂/O₂ debido al efecto en la densidad de la nube electrónica del platino con el cobalto, que los hace más reactivos que el resto de los catalizadores.

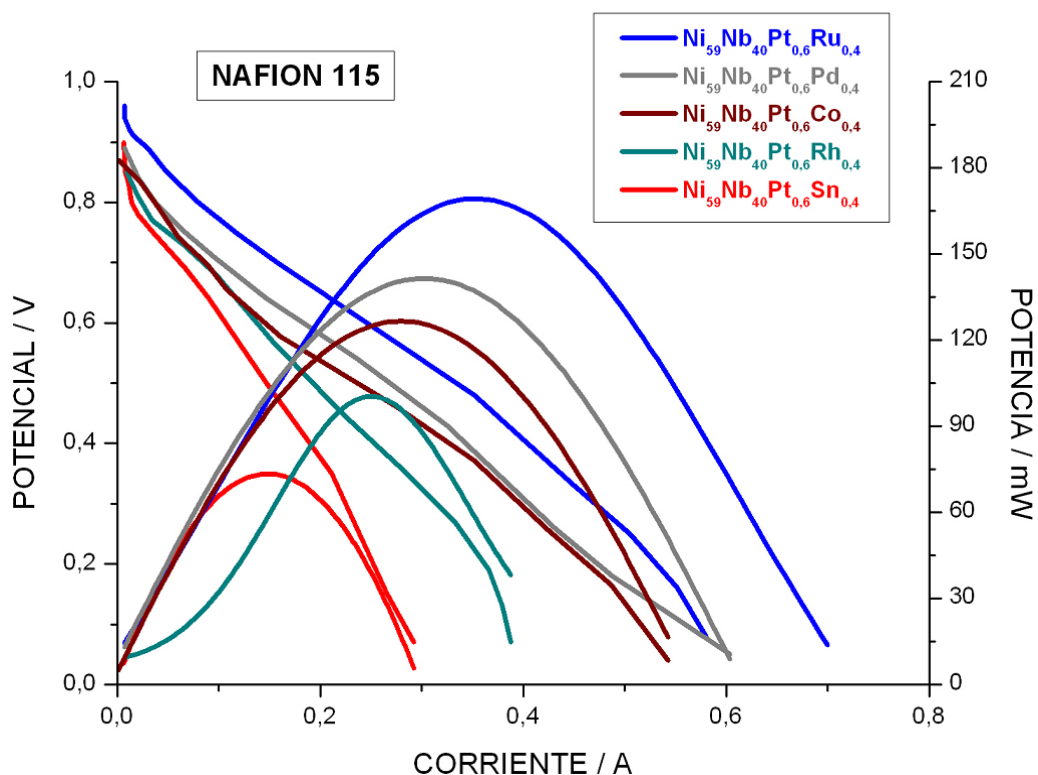


Figura 3.10.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cinco catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion 115, a 25 °C y 0% HR.

Con la membrana Nafion 115, es el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}$, el que mejor valor de potencia consigue, 175.92 mW a 0.3590 A de corriente y 0.47 V de potencial, muy parecido a los catalizadores de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Pd}_{0,4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$, con valores de 142.66 mW a 0.3170 A de corriente y 0.45 V de potencial y de 126.84 mW a 0.2857 A de corriente y 0.44 V de potencial, respectivamente. Finalmente, tendríamos los catalizadores de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$, que serían menos eficientes para su utilización como ánodos en una monocelda PEM de H_2/O_2 .

En este caso, si comparamos los valores alcanzados con la membrana Nafion 115 y la monocelda de 9 cm², vemos que no es el catalizador anódico formado por $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$ con el que mejor comportamiento de potencia se ha obtenido, esto puede ser debido, a que a la hora de hacer el prensado de la MEA no se hayan adherido correctamente las capas difusoras y por lo

tanto, el acoplamiento en la monocelda, no haya sido el adecuado, disminuyendo el rendimiento del catalizador.

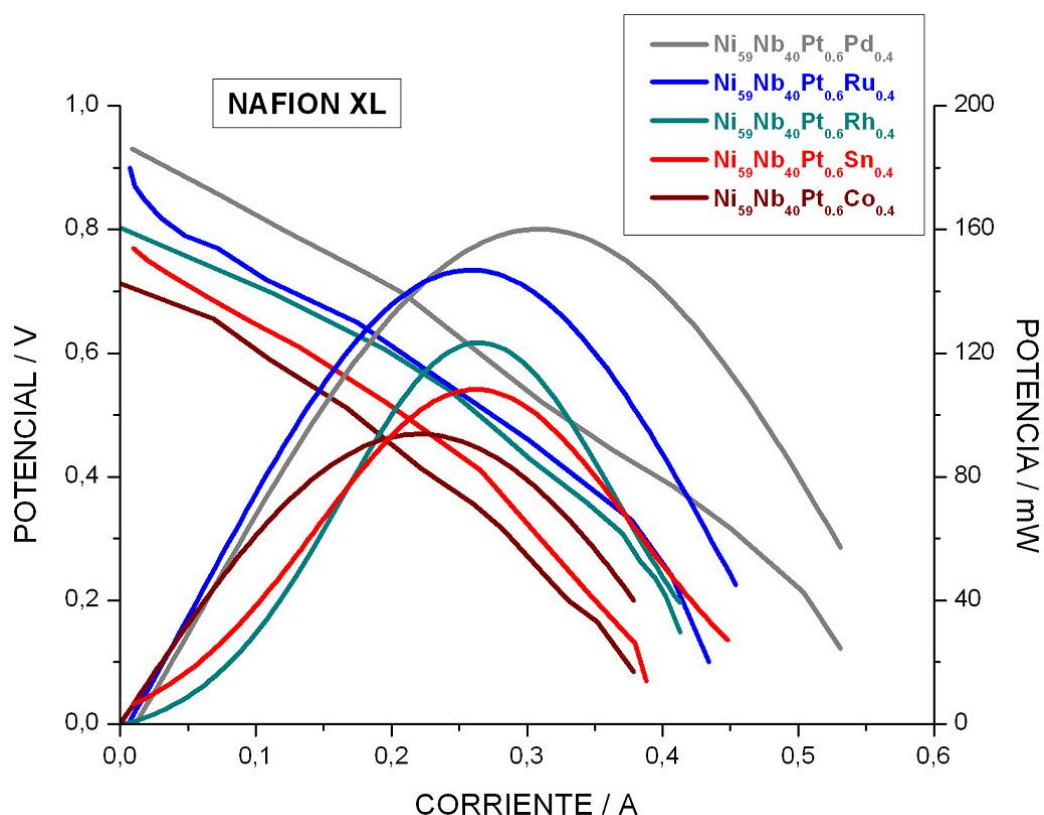


Figura 3.11.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cinco catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion XL, a 25 °C y 0% HR.

Como se puede ver en la figura 3.11., con la membrana Nafion XL es el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$ el que mejor valor de potencia presenta, 160.14 mW a 0.3080 A de corriente y 0.52 V de potencial, seguido por el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$, con un valor de 148.29 mW a 0.2943 A de corriente y 0.50 V de potencial. A continuación, tenemos a los catalizadores de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$, con unos valores de potencia máximas inferiores.

Lo mismo que ocurría con la monocelda de 9 cm², con la membrana Nafion XL es el catalizador anódico de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$ el que mejor comportamiento de potencia adquiere en una monocelda PEM de H₂/O₂.

Membranas	Catalizador anódico	Carga catalizador / mg Pt cm^{-2}	E / V	I / A	Potencia máxima / mW	Actividad másica / $\text{kA g}^{-1} \text{Pt}$	Potencia másica / $\text{kW g}^{-1} \text{Pt}$
NAFION 117	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$	0.0069	0.44	0.1020	45.08	0.600	0.26
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	0.0072	0.58	0.0520	30.52	0.288	0.18
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$	0.0115	0.26	0.3680	94.50	1.280	0.33
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$	0.0109	0.25	0.3110	78.33	1.141	0.29
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$	0.0140	0.35	0.5659	198.06	1.617	0.57
NAFION 115	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$	0.0069	0.47	0.3590	175.92	2.084	1.01
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	0.0072	0.48	0.1572	75.46	0.876	0.44
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$	0.0164	0.45	0.3170	142.66	0.773	0.35
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$	0.0138	0.40	0.2553	101.73	0.740	0.29
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$	0.0322	0.44	0.2857	126.84	0.355	0.16
NAFION XL	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$	0.0070	0.50	0.2943	148.29	1.753	0.85
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	0.0068	0.41	0.2660	109.23	1.571	0.62
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$	0.0255	0.52	0.3080	160.14	0.483	0.25
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$	0.0162	0.48	0.2610	124.88	0.655	0.31
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$	0.0540	0.41	0.2276	93.32	0.169	0.07

Tabla 3.5.- Datos para los catalizadores amorfos estudiados como ánodos en una monocelda de hidrógeno de 25 cm^2 y membranas Nafion 117, Nafion 115 y Nafion XL, a 25°C y 0% HR.

Si observamos la tabla 3.5., y nos centramos en las columnas de actividad másica y potencia másica, con la membrana Nafion 117 y el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$, se obtiene un valor de $1.617 \text{ kA g}^{-1} \text{Pt}$ de actividad másica y un valor de $0.57 \text{ kW g}^{-1} \text{Pt}$ de potencia másica, siendo la carga de catalizador empleada de $0.0140 \text{ mg Pt cm}^{-2}$. Para la membrana Nafion 115 y el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$, se obtiene un valor de actividad másica de $2.084 \text{ kA g}^{-1} \text{Pt}$ y un valor de potencia másica de $1.01 \text{ kW g}^{-1} \text{Pt}$, con una carga de catalizador de $0.0069 \text{ mg Pt cm}^{-2}$. Y para la membrana Nafion XL y el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$, se obtiene un valor de actividad másica de $1.753 \text{ kA g}^{-1} \text{Pt}$ y un valor de potencia másica de $0.85 \text{ kW g}^{-1} \text{Pt}$ con una carga de catalizador de $0.0070 \text{ mg Pt cm}^{-2}$. Todas las figuras correspondientes a actividad másica y potencia másica para los cinco catalizadores anódicos y las tres membranas estudiadas, se pueden encontrar en el apartado de Anexos B de esta memoria.

Una vez más, hay que hacer constar que la potencia máxima para un catalizador, no siempre se corresponde con la máxima potencia másica, lo

que indica que los parámetros de esprayado, composición del catalizador y tipo de membrana, son determinantes para su máxima eficacia en corriente y en potencia, en una monocelda PEM de H₂/O₂.

3.2.2. Influencia de la temperatura, 25 °C, 40 °C, 60 °C y 80 °C y 100% de humedad.

En este apartado, las condiciones de operación han sido las siguientes: monocelda de 25 cm², se han utilizado temperaturas de 25 °C, 40 °C, 60 °C y 80 °C en condiciones de 100% de humedad relativa. La estación de medida empleada, ha sido de la casa Scribner Associates Inc. Las condiciones de operación en todos los ensayos, en el banco experimental de medidas de celdas de combustible, han sido de 0.5 ml min⁻¹ de H₂ y O₂. La membrana empleada en todos los estudios, ha sido Nafion XL.

3.2.2.1.- Ánodos: Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}X_{0.4}, (X= Ru, Pd, Rh, Co). Cátodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt).

3.2.1.1.1.- Influencia del soporte carbonoso: Carbón vítreo comercial (Sigma-Aldrich).

El sistema utilizado para el esprayado en las membranas ha sido por medio de un aerógrafo. Como soporte carbonoso para la preparación de las tintas anódicas, se ha usado carbón vítreo de la casa Sigma-Aldrich. El catalizador en la parte del cátodo, siguió siendo un Pt comercial (20% en peso de Pt) de la compañía Johnson Matthey de la casa Alfa Aesar. Los catalizadores utilizados como ánodos fueron Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Ru_{0.4}, Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Pd_{0.4}, Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Rh_{0.4} y Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Co_{0.4}. Los estudios de este apartado, se presentaron en el congreso de Hyceltec en junio de 2013 en Estoril, los cuales fueron objeto de una segunda publicación relacionado con esta tesis [31].

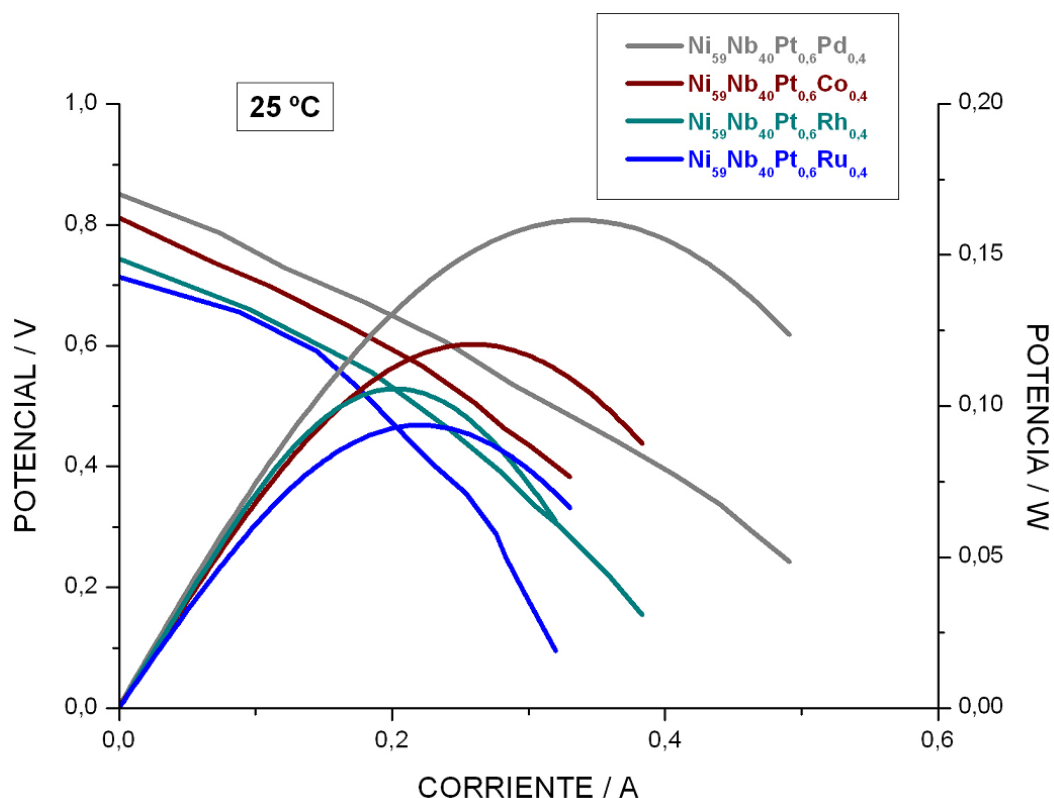


Figura 3.12.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cuatro catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion XL a una temperatura de 25 °C y 100% HR.

Como se muestra en la figura 3.12., podemos observar el comportamiento de potencia obtenido para los cuatro catalizadores anódicos estudiados, soportados en membrana Nafion XL, a una temperatura de 25 °C y 100% de humedad relativa. El catalizador bi-metálico que mayor valor de potencia presenta es el formado por $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Pd}_{0,4}$, con un valor de 0,1634 W a 0,3476 A de corriente y 0,47 V de potencial. Con un valor en potencia de la mitad aproximadamente, tenemos los catalizadores de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}$. Del mismo modo que ocurría en los apartados 3.1.1.2. y 3.2.1.1., con la membrana Nafion XL es el catalizador anódico de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Pd}_{0,4}$ el más adecuado para una monocelda PEM de H_2/O_2 .

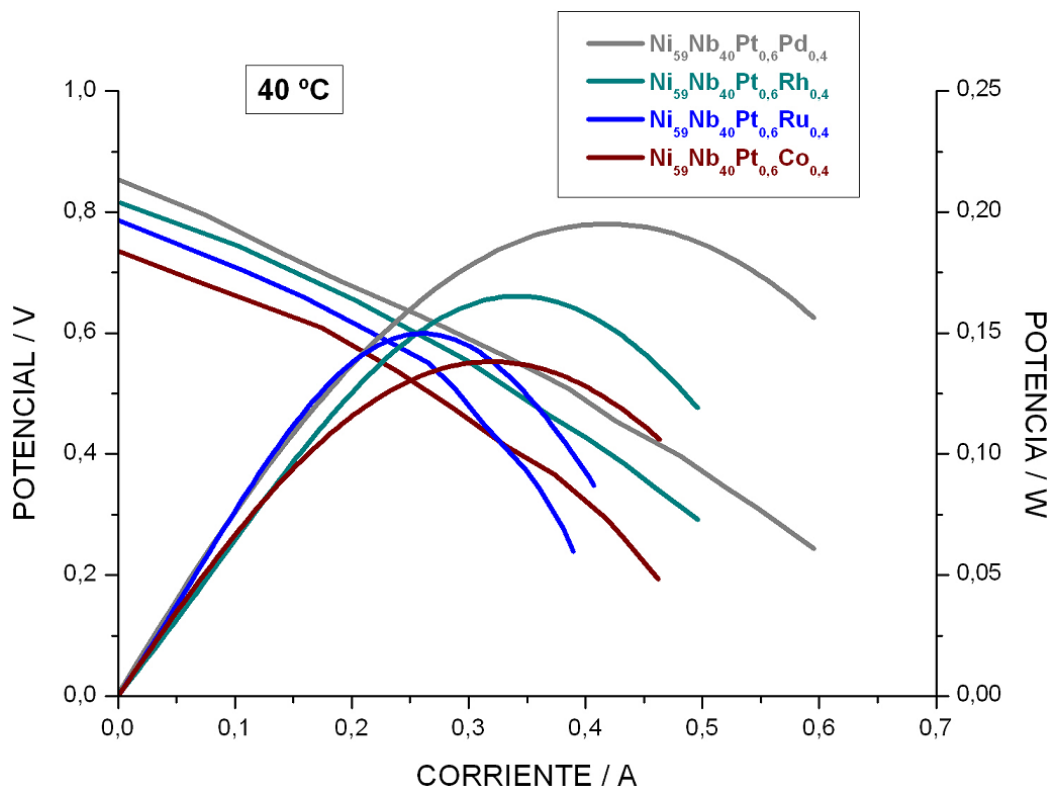


Figura 3.13.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cuatro catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion XL a una temperatura de 40 °C y 100% HR.

En la figura 3.13., se muestra el comportamiento de los cuatro catalizadores estudiados como ánodos a una temperatura de 40 °C y 100% de humedad. Se observa que es el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Pd}_{0,4}$ el que mejor comportamiento de potencia tiene, con un valor de 0,1951 W a 0,4227 A de corriente y 0,46 V de potencial. Con un valor en potencia de 0,1672 W tenemos el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$. Finalmente, con un valor de potencia entorno a los 0,1400 W tenemos a los catalizadores de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$.

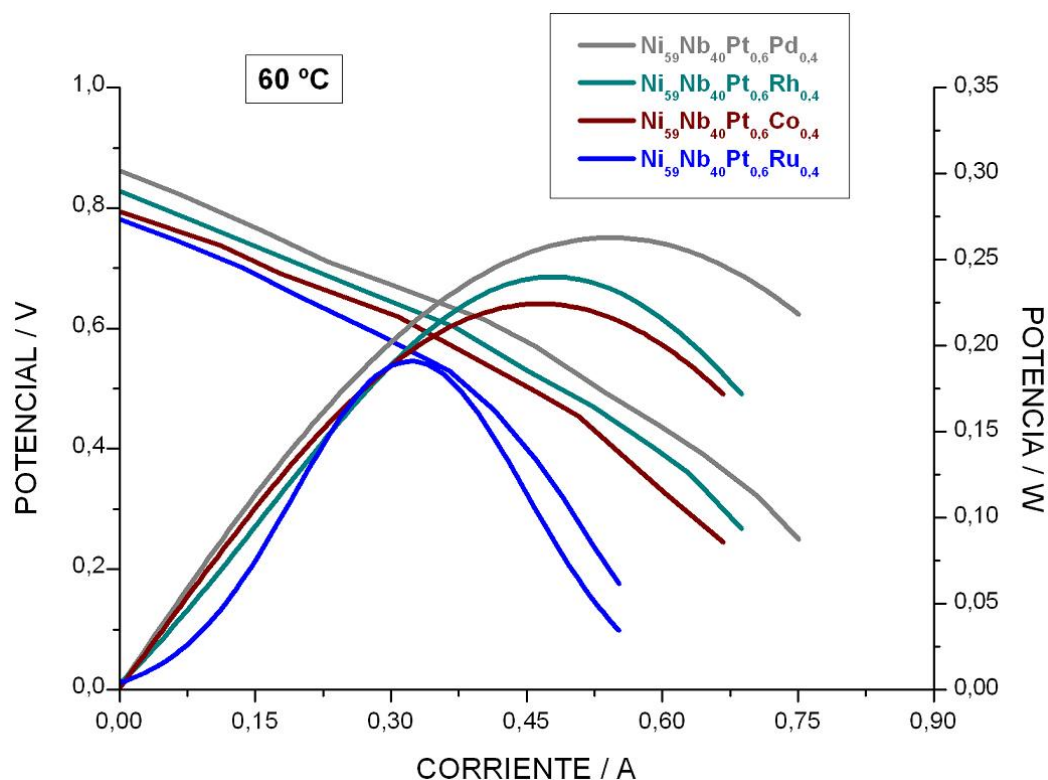


Figura 3.14.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cuatro catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion XL a una temperatura de 60 °C y 100% HR.

Cuando la temperatura es de 60 °C (figura 3.14.), sigue siendo el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Pd}_{0,4}$ el que mayor valor de potencia presenta (0.2627 W a 0.5460 A de corriente y 0.48 V de potencial), seguido de los catalizadores de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$ (0.2399 W a 0.4796 A de corriente y 0.50 V de potencial) y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$ (0.2243 W a 0.4654 A de corriente y 0.48 V de potencial) respectivamente. El menos eficiente a esta temperatura, es el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}$ con un valor de potencia de 0.1903 W a 0.3348 A de corriente y 0.56 V de potencial.

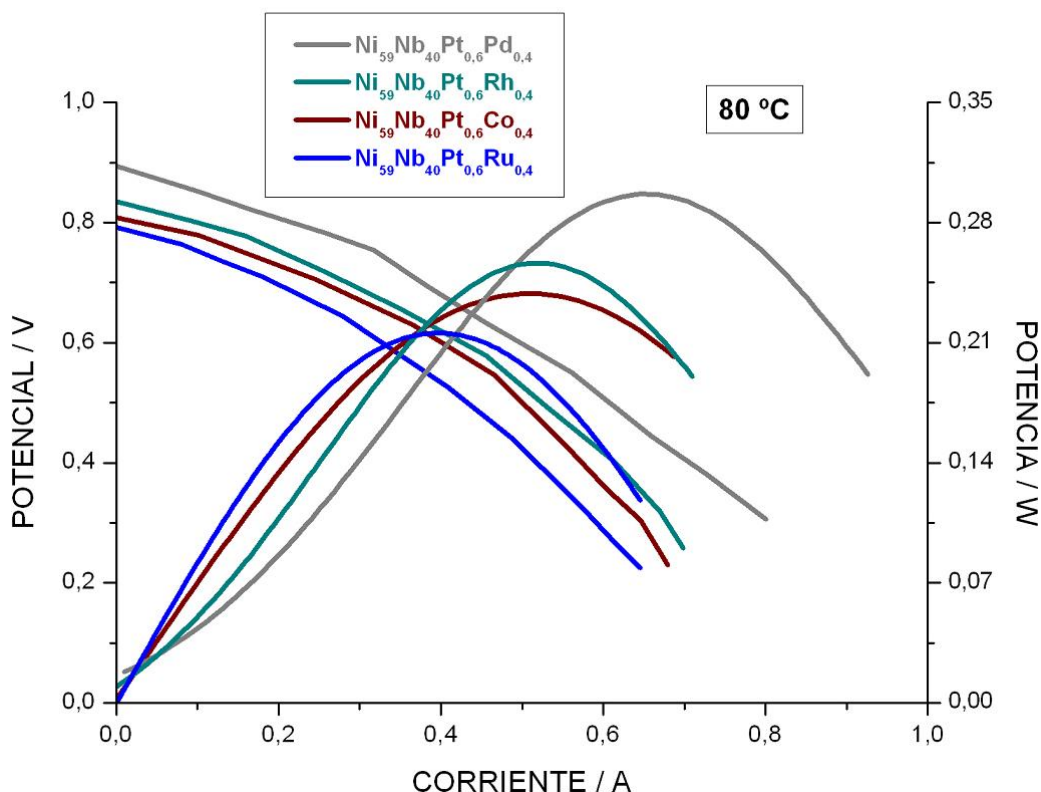


Figura 3.15.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cuatro catalizadores anódicos estudiados y membrana Nafion XL a una temperatura de 80 °C y 100% HR.

Finalmente, a una temperatura de 80 °C (figura 3.15.), también es el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Pd}_{0,4}$ el que mejor comportamiento en potencia adquiere, con un valor de 0.3020 W a 0.6790 A de corriente y 0.44 V de potencial. A unos valores de potencia de 0.2591 W y 0.2382 W, tenemos a los catalizadores de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$ respectivamente. Por último, está el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}$ con una valor en potencia de 0.2153 W.

Para los cuatro catalizadores estudiados, se observa claramente, como a medida que vamos aumentando la temperatura, su comportamiento mejora notablemente. En el caso de los catalizadores de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Pd}_{0,4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$, desde 25 °C hasta 80 °C, el valor de potencia aumenta el doble. Para los catalizadores de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}$, el valor aumenta hasta 2.5 veces.

T ^a / °C	Catalizador anódico	Carga catalizador / mg Pt cm ⁻²	E / V	I / A	Potencia máxima / W	Actividad másica / kA g ⁻¹ Pt	Potencia másica / kW g ⁻¹ Pt
25	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Pd _{0.4}	0.0255	0.47	0.3476	0.1634	0.545	0.26
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Co _{0.4}	0.0540	0.47	0.2750	0.1279	0.204	0.09
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Rh _{0.4}	0.0162	0.50	0.2145	0.1061	0.530	0.27
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4}	0.0311	0.41	0.2303	0.0935	0.296	0.12
40	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Pd _{0.4}	0.0255	0.46	0.4227	0.1951	0.663	0.31
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Co _{0.4}	0.0540	0.41	0.3386	0.1394	0.251	0.10
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Rh _{0.4}	0.0162	0.48	0.3483	0.1672	0.860	0.41
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4}	0.0311	0.54	0.2673	0.1443	0.344	0.19
60	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Pd _{0.4}	0.0255	0.48	0.5460	0.2627	0.856	0.42
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Co _{0.4}	0.0540	0.48	0.4654	0.2243	0.345	0.17
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Rh _{0.4}	0.0162	0.50	0.4796	0.2399	1.184	0.59
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4}	0.0311	0.56	0.3348	0.1903	0.431	0.24
80	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Pd _{0.4}	0.0255	0.44	0.6790	0.3020	1.065	0.47
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Co _{0.4}	0.0540	0.45	0.5347	0.2382	0.396	0.18
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Rh _{0.4}	0.0162	0.48	0.5430	0.2591	1.341	0.64
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4}	0.0311	0.53	0.4050	0.2153	0.521	0.28

Tabla 3.6.- Datos para los catalizadores amorfos estudiados como ánodos en una monocelda de hidrógeno de 25 cm² y membrana Nafion XL, con temperaturas de 25 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C y 100% HR.

Si observamos la tabla 3.6., y analizamos las columnas de actividad másica y potencia másica, para la temperatura de 25 °C y el catalizador de Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Pd_{0.4}, se obtiene un valor de 0.545 kA g⁻¹ Pt de actividad másica y un valor de 0.26 kW g⁻¹ Pt de potencia másica, siendo la carga de catalizador empleada de 0.0255 mg Pt cm⁻². Para la temperatura de 40 °C y el catalizador de Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Rh_{0.4}, se obtiene un valor de actividad másica de 0.860 kA g⁻¹ Pt y un valor de potencia másica de 0.41 kW g⁻¹ Pt, con una carga de catalizador de 0.0162 mg Pt cm⁻². Para la temperatura de 60 °C y el catalizador de Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Rh_{0.4}, se obtiene un valor de actividad másica de 1.184 kA g⁻¹ Pt y un valor de potencia másica de 0.59 kW g⁻¹ Pt con una carga de catalizador de 0.0162 mg Pt cm⁻². Para la temperatura de 80 °C y el catalizador de Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Rh_{0.4}, se obtiene un valor de actividad másica de 1.341 kA g⁻¹ Pt y un valor de potencia másica de 0.64 kW g⁻¹ Pt con una carga de catalizador de 0.0162 mg Pt cm⁻². Todas las figuras correspondientes a actividad másica y potencia másica para los cuatro

catalizadores y las cuatro temperaturas estudiadas, se pueden encontrar en el apartado de Anexos B de esta memoria.

Una vez más, hay que hacer constar que la potencia máxima para un catalizador, no siempre se corresponde con la máxima potencia másica, lo que indica que los parámetros de esprayado, composición del catalizador y tipo de membrana utilizados, son determinantes para su máxima eficacia en corriente y en potencia, en una monocelda PEM de H_2/O_2 .

3.2.1.1.2.- Influencia del soporte carbonoso: Vulcan XC72R tratado (mesoporoso).

El sistema utilizado para el pintado de las membranas ha sido a través de un robot dosificador industrial de la casa Nordson EFD. Como soporte carbonoso para la preparación de las tintas anódicas, se ha usado un carbón Vulcan XC72R de la casa Cabot, que ha sido tratado con HNO_3 [32], como se ha explicado en el apartado 2.5. del capítulo 2 de esta memoria.

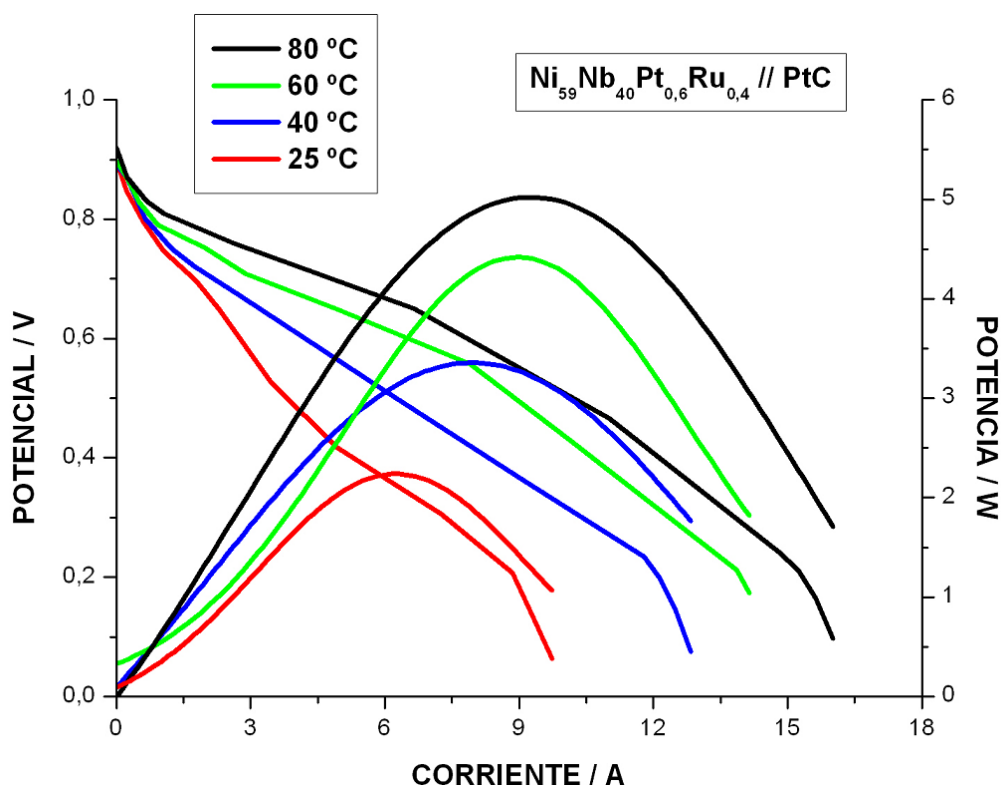


Figura 3.16.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para el catalizador anódico de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ y membrana Nafion XL, a temperaturas de 25 °C, 40 °C, 60 °C y 80 °C y 100% de humedad. Soporte carbonoso Vulcan XC72R tratado (mesoporoso).

Como se muestra en la figura 3.16., podemos ver la respuesta en potencia y corriente, para el catalizador anódico $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$, soportándolo en membrana Nafion XL, a temperaturas de 25 °C, 40 °C, 60 °C y 80 °C y 100% de humedad. Se observa, que a medida que se aumenta la temperatura, las curvas de potencia se desplazan ligeramente hacia la derecha y el valor máximo de potencia va también incrementando, obteniendo un valor de 5.02 W a 9.22 A de corriente y 0.54 V de potencial para la temperatura de 80 °C. Un incremento de la porosidad del carbón, mejora significativamente, los valores de densidad de potencia y de densidad de corriente obtenidos con el catalizador $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$.

Los valores cuantitativos de la figura 3.16., se pueden ver a continuación, en la tabla 3.7.:

T ^a / ° C	Carga catalizador / mg Pt cm ⁻²	E / V	I / A	Potencia máxima / W	Densidad corriente / mA cm ⁻²	Densidad potencia / mW cm ⁻²	Actividad másica / kA g ⁻¹ Pt	Potencia másica / kW g ⁻¹ Pt
25	0.0139	0.36	6.19	2.24	247.60	89.60	17.78	6.43
40		0.42	7.91	3.36	316.40	134.40	22.72	9.65
60		0.49	9.00	4.42	360.00	176.80	25.86	12.70
80		0.54	9.22	5.02	368.80	200.80	26.49	14.42

Tabla 3.7.- Datos obtenidos para el catalizador amorfo de Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Ru_{0.4} estudiado como ánodo, en una monocelda de hidrógeno de 25 cm² y membrana Nafion XL, con temperaturas de 25 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C y 100% de humedad. Soporte carbonoso Vulcan XC72R tratado (mesoporoso).

El valor de potencia aumenta más del doble, cuando la temperatura se incrementa de 25 °C a 80 °C (de 2.24 W a 5.02 W). El valor de la corriente, también incrementa, de 6.19 A a 9.22 A. El potencial para la máxima potencia, también aumenta de 0.36 V a 0.54 V. Se obtienen excelentes resultados, en términos de actividad másica y potencia másica, siendo el mejor valor obtenido a temperatura de 80 °C, de 26.49 kA g⁻¹ Pt y 14.42 kW g⁻¹ Pt respectivamente. La figura correspondiente a actividad másica y potencia másica, se encuentra en el apartado Anexos B de esta memoria. El valor de densidad de corriente a 80 °C fue de 368.80 mA cm⁻² y la densidad de potencia obtenida de 200.80 mW cm⁻².

Continuando con los estudios realizados con carbón Vulcan XC72R tratado (mesoporoso), se ha estudiado el catalizador Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Pd_{0.4} como ánodo y Pt comercial (20% en peso), se muestran a continuación los resultados obtenidos:

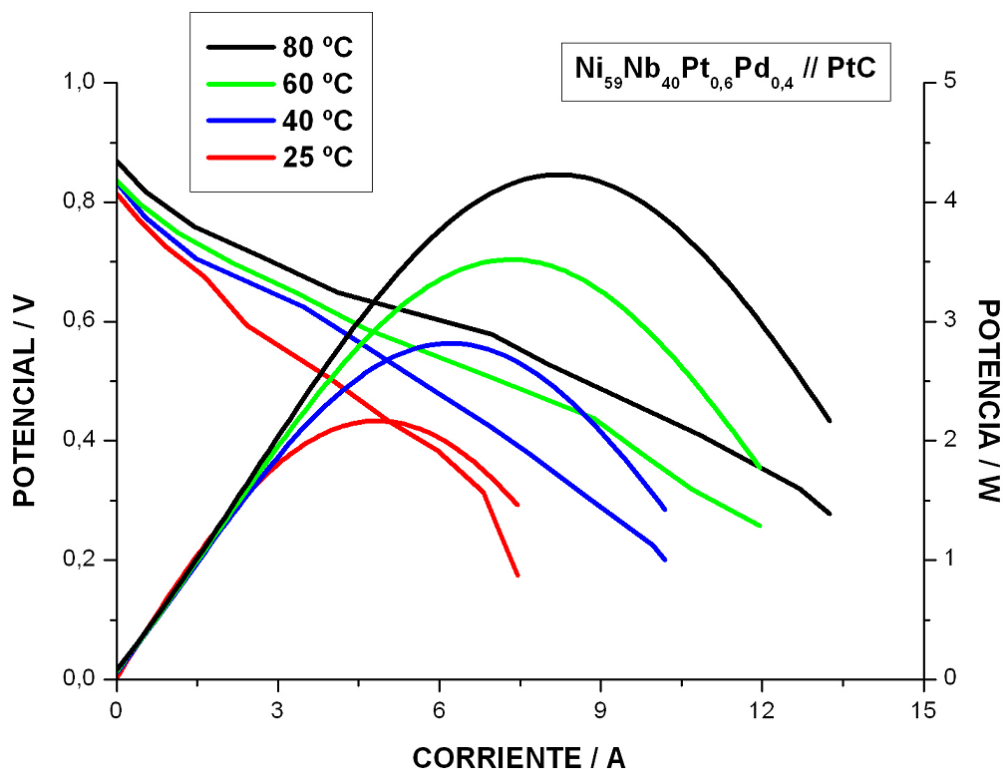


Figura 3.17.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para el catalizador anódico de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$ y membrana Nafion XL, a temperaturas de 25 °C, 40 °C, 60 °C y 80 °C y 100% de humedad. Soporte carbonoso Vulcan XC72R tratado (mesoporoso).

Podemos ver en la figura 3.17., el mismo efecto observado para el $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ (figura 3.16), donde a medida que incrementa la temperatura, el valor de potencia máxima aumenta, de 2.17 W a 4.23 W. El valor de la corriente, va también en aumento, de 4.82 A a 8.17 A. El potencial, a un valor de máxima potencia, también aumenta de 0.45 V a 0.52 V.

Los valores cuantitativos, se muestran en la tabla 3.8.:

$T^a / ^\circ\text{C}$	Carga catalizador / mg Pt cm^{-2}	E / V	I / A	Potencia máxima / W	Densidad corriente / mA cm^{-2}	Densidad potencia / mW cm^{-2}	Actividad másica / $\text{kA g}^{-1} \text{Pt}$	Potencia másica / $\text{kW g}^{-1} \text{Pt}$
25	0.0116	0.45	4.82	2.17	192.80	86.80	16.62	7.48
40		0.46	6.17	2.82	246.80	112.80	21.28	9.72
60		0.48	7.37	3.54	294.80	141.60	25.42	12.20
80		0.52	8.17	4.23	326.80	169.20	28.17	14.59

Tabla 3.8.- Datos obtenidos para el catalizador amorfo de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$ estudiado como ánodo, en una monocelda de hidrógeno de 25 cm^2 y membrana Nafion XL, con temperaturas de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 100% de humedad. Soporte carbonoso Vulcan XC72R tratado (mesoporoso).

Se obtienen excelentes resultados, en términos de actividad másica y potencia másica, siendo el mejor valor obtenido a temperatura de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, de $28.17\text{ kA g}^{-1}\text{ Pt}$ y $14.59\text{ kW g}^{-1}\text{ Pt}$ respectivamente. La figura correspondiente a actividad másica y potencia másica, se puede ver en el apartado Anexos B de esta memoria. El valor de densidad de corriente a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ fue de 326.80 mA cm^{-2} y la densidad de potencia obtenida de 169.20 mW cm^{-2} .

Finalmente, empleando Vulcan XC72R tratado (mesoporoso) como soporte carbonoso y con el catalizador $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ como ánodo y Pt comercial (20% en peso) como cátodo, obtenemos los siguientes resultados:

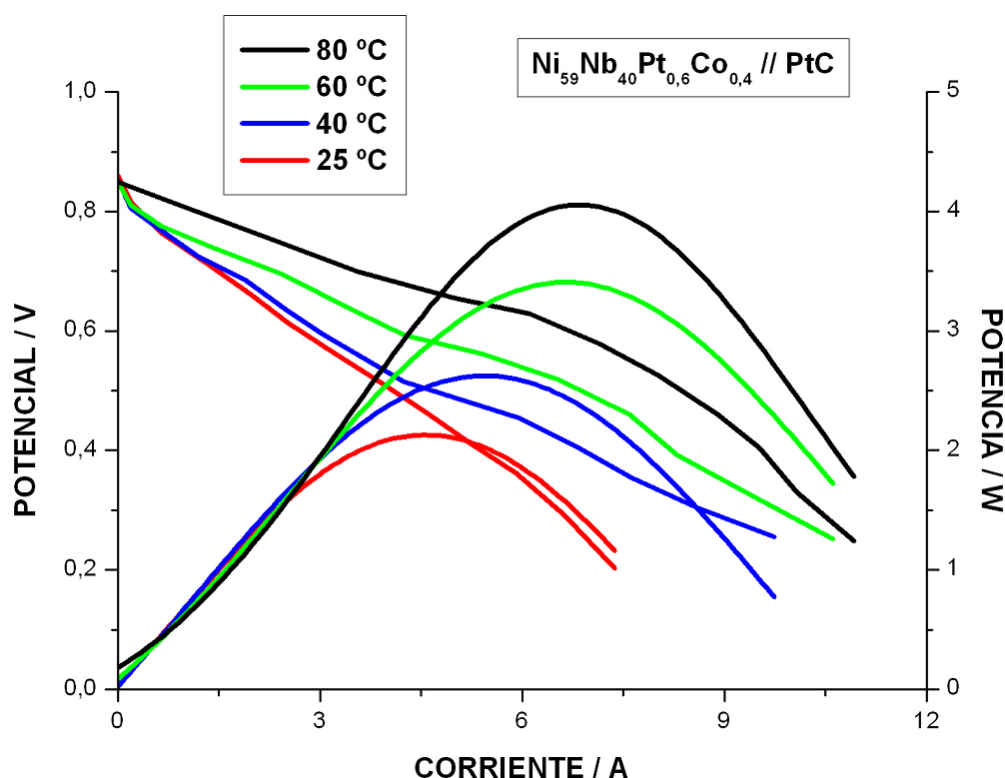


Figura 3.18.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para el catalizador anódico de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ y membrana Nafion XL, a temperaturas de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 100% de humedad. Soporte carbonoso Vulcan XC72R tratado (mesoporoso).

Del mismo modo, en la figura 3.18., se observa la misma tendencia que se mostraba para $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$ (figuras 3.16. y 3.17), a medida que incrementa la temperatura, el valor máximo de potencia aumenta, aumentando también, el valor de corriente.

Los valores cuantitativos, se muestran en la tabla 3.9.:

$T^a / ^\circ\text{C}$	Carga catalizador / mg Pt cm^{-2}	E / V	I / A	Potencia máxima / W	Densidad corriente / mA cm^{-2}	Densidad potencia / mW cm^{-2}	Actividad másica / $\text{kA g}^{-1} \text{Pt}$	Potencia másica / $\text{kW g}^{-1} \text{Pt}$
25	0.0098	0.47	4.55	2.13	182.00	85.20	18.63	8.72
40		0.48	5.41	2.62	216.40	104.80	22.15	10.73
60		0.51	6.64	3.40	265.60	136.00	27.19	13.92
80		0.59	6.84	4.06	273.60	162.40	28.01	16.62

Tabla 3.9.- Datos obtenidos para el catalizador amorfo de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ estudiado como ánodo, en una monocelda de hidrógeno de 25 cm^2 y membrana Nafion XL, con temperaturas de 25°C , 40°C , 60°C , 80°C y 100% de humedad. Soporte carbonoso Vulcan XC72R tratado (mesoporoso).

El valor de potencia, aumenta el doble cuando la temperatura se incrementa de 25°C a 80°C (de 2.13 W a 4.06 W). El valor de la corriente, también aumenta, de 4.55 A a 6.84 A. El potencial a un valor de máxima potencia, aumenta de 0.47 V a 0.59 V. Se obtienen excelentes resultados en términos de actividad másica y potencia másica, siendo el mejor valor obtenido a temperatura de 80°C , de $28.01 \text{ kA g}^{-1} \text{Pt}$ y $16.62 \text{ kW g}^{-1} \text{Pt}$ respectivamente. La figura correspondiente a actividad másica y potencia másica, se puede ver en el apartado Anexos B de esta memoria. El valor de densidad de corriente a 80°C fue de $273.60 \text{ mA cm}^{-2}$ y la densidad de potencia obtenida de $162.40 \text{ mW cm}^{-2}$.

Del estudio de estos tres catalizadores con carbón vulcan XC72R tratado (mesoporoso), se puede concluir que el $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$, a 80°C y con la membrana Nafion XL, es el que presenta la potencia másica y actividad másica más alta, al poseer una carga de catalizador más baja, y por lo tanto, el que mejor desempeño tiene para una monocelda PEM de H_2/O_2 .

3.2.2.2.- Ánodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt). Cátodos: $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$.

El sistema utilizado para soportar los catalizadores en las membranas, ha sido a través de un aerógrafo. Como soporte carbonoso para la preparación de las tintas catódicas, se ha utilizado un carbón vítreo de la casa Sigma-Aldrich. El catalizador en la parte del ánodo, siguió siendo un Pt comercial (20% en peso de Pt) de la compañía Johnson Matthey de la casa Alfa Aesar. Los catalizadores empleados como cátodos fueron $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$. Los resultados obtenidos en este apartado, fueron presentados en el 64º encuentro anual de la Sociedad Internacional de Electroquímica (ISE) que tuvo lugar en septiembre del 2013 en Santiago de Queretaro (México).

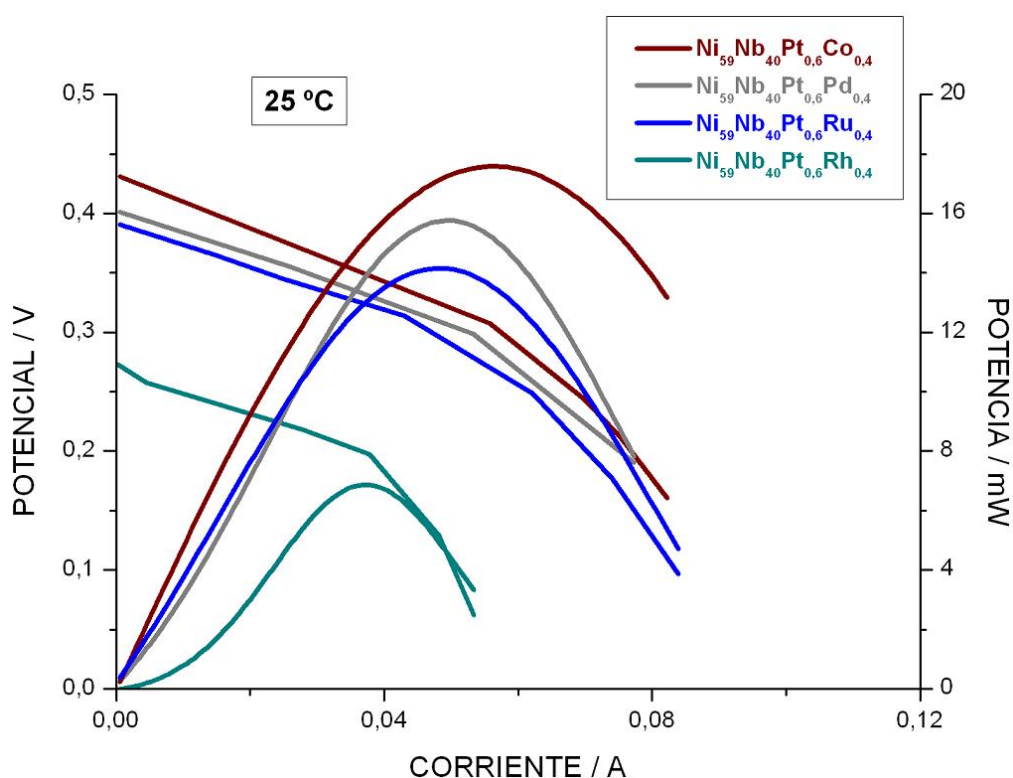


Figura 3.19.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cuatro catalizadores catódicos estudiados y membrana Nafion XL a una temperatura de 25 °C y 100% de humedad.

En la figura 3.19., se observa la respuesta en potencia y corriente, para los cuatro catalizadores estudiados como cátodos, soportados en membrana Nafion XL, a una temperatura de 25 °C y 100% de humedad relativa. El catalizador bi-metálico que mayor valor en potencia presenta, es el formado por $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$, con un valor de 17.58 mW a 0.0567 A de corriente y 0.31 V de potencial, seguido por los catalizadores de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$, con una potencia de 15.76 mW a 0.0494 A de corriente y 0.32 V de potencial y de 14.45 mW de potencia a 0.0469 A de corriente y 0.31 V de potencial, respectivamente. El que menor actividad presenta, es el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$ con un valor de potencia de 6.90 mW a 0.0363 A de corriente y 0.20 V de potencial.

Si comparamos la potencia másica de los cuatro catalizadores estudiados (tabla 3.10), a 25 °C se observa, que los catalizadores de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$, obtienen el mismo valor, 0.02 kW g⁻¹ Pt, a pesar de que la carga de platino en cada uno de ellos es diferente, siendo $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$ el de menor carga. Por otro lado, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$ es de mayor valor de actividad másica, un valor doble que el obtenido con $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$, a pesar de que la carga de platino para este último, es casi 4 veces superior.

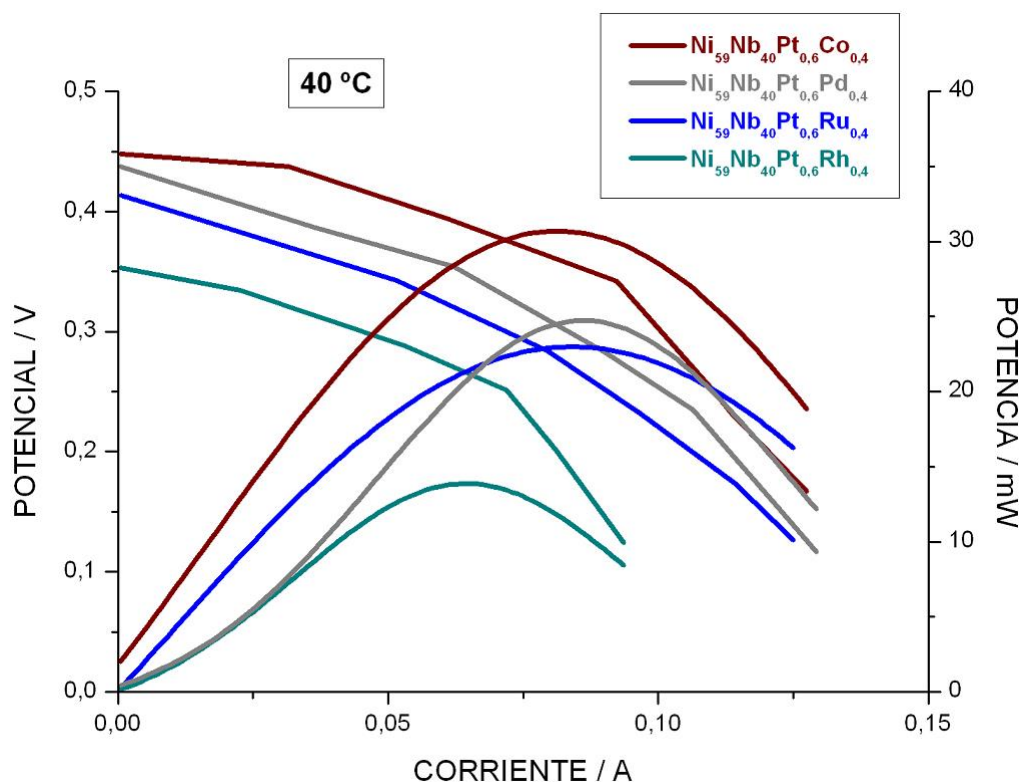


Figura 3.20.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cuatro catalizadores cátodicos estudiados y membrana Nafion XL a una temperatura de 40 °C y 100% de humedad.

Del mismo modo que en el estudio anterior, pero incrementando la temperatura a 40 °C, se observa en la figura 3.20. que el catalizador que mayor valor en potencia presenta, es también el formado por $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$, con un valor de 30.24 mW a 0.0840 A de corriente y 0.36 V de potencial. Los catalizadores de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Pd}_{0,4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}$, se siguen comportando de un modo similar, siendo el valor de potencia máximo obtenido de 24.82 mW y 22.96 mW, respectivamente. Finalmente, tenemos el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$ con un valor de potencia de 16.96 mW.

La potencia másica para los catalizadores de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Pd}_{0,4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$ (tabla 3.10), es la misma, 0.04 kW g⁻¹ Pt, siendo menores para los catalizadores de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$, con valores de 0.03 kW g⁻¹ Pt y 0.02 kW g⁻¹ Pt, respectivamente. El valor de actividad

másica más elevado, lo tiene el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$, $0.162 \text{ kA g}^{-1} \text{ Pt}$, siendo el que menor carga de platino presenta.

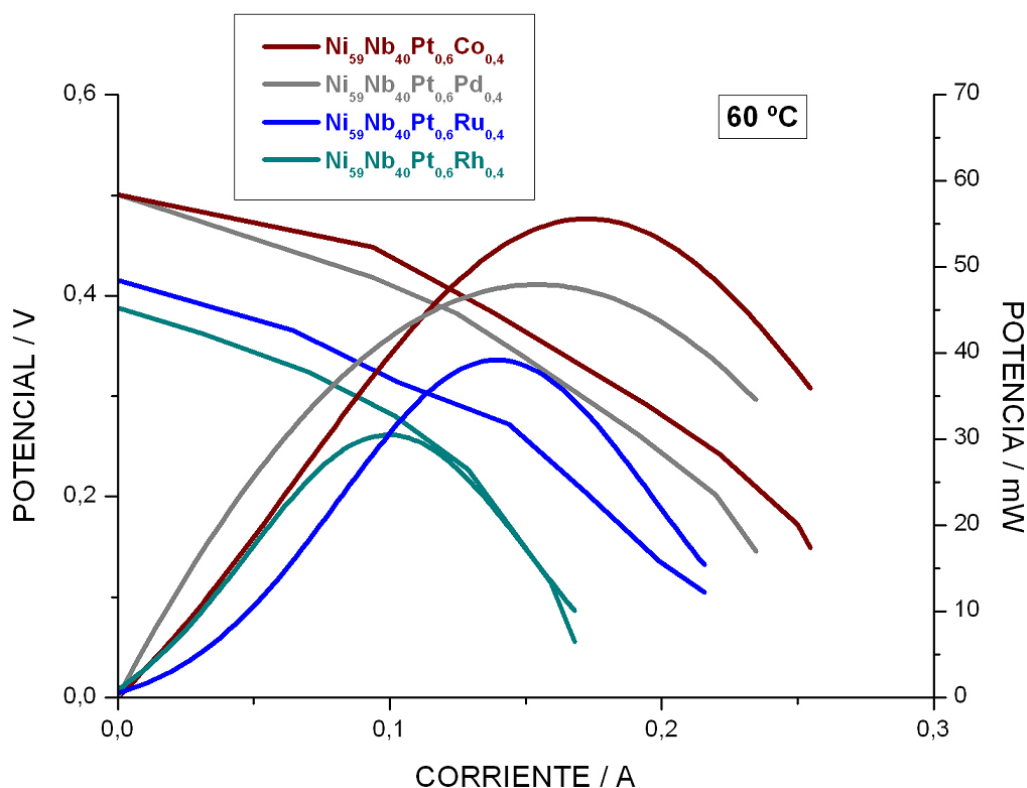


Figura 3.21.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cuatro catalizadores cáticos estudiados y membrana Nafion XL a una temperatura de $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y 100% de humedad.

Cuando la temperatura es de $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (figura 3.21.), sigue siendo el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ el que mayor valor de potencia obtiene, 55.60 mW a 0.1724 A de corriente y 0.32 V de potencial, seguido por el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$, con unos valores de 47.94 mW a 0.1541 A de corriente y 0.31 V de potencial. Sin embargo, si se observa una gran diferencia con respecto a los catalizadores de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$, cuyas potencias eléctricas, son 1.5 y 2 veces inferiores que la del catalizador $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$.

Los valores más elevados de potencia másica y actividad másica (tabla 3.10), lo tienen los catalizadores $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$,

siendo el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$ el que menor carga de platino presenta.

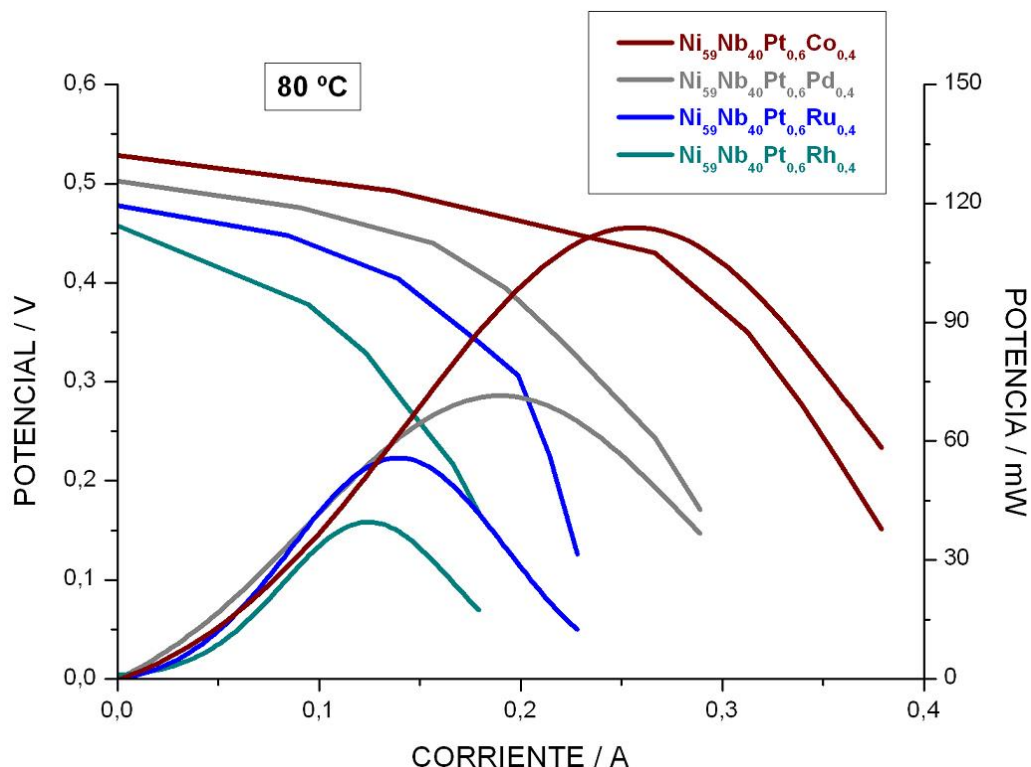


Figura 3.22.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cuatro catalizadores cáticos estudiados y membrana Nafion XL a una temperatura de 80 °C y 100% de humedad.

Finalmente, a la temperatura de 80 °C (figura 3.22.), sigue siendo el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ el que mayor valor de potencia obtiene, 114.30 mW a 0.2670 A de corriente y 0.43 V de potencial. Con un valor de potencia eléctrica 1.5 veces inferior, está el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$, con un valor de la mitad, se encuentra el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ y con un valor de hasta tres veces inferior, el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$.

De los resultados cuantitativos que se muestran en la tabla 3.10. y a una temperatura de 80 °C, se observa, que los resultados del $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ son mucho mejores que los de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$, lo que se puede atribuir a la presencia del cobalto, que mejora la actividad catalítica del platino, por el carácter bi-funcional del catalizador, así como por su influencia en la densidad de la nube electrónica del platino.

Tª / °C	Catalizador catódico	Carga catalizador / mg Pt cm ⁻²	E / V	I / A	Potencia máxima / mW	Actividad másica / kA g ⁻¹ Pt	Potencia másica / kW g ⁻¹ Pt
25	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Pd _{0.4}	0.026	0.32	0.0494	15.76	0.077	0.02
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Co _{0.4}	0.054	0.31	0.0567	17.58	0.042	0.01
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Rh _{0.4}	0.016	0.20	0.0363	6.90	0.090	0.02
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4}	0.031	0.31	0.0469	14.45	0.060	0.02
40	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Pd _{0.4}	0.026	0.29	0.0884	24.82	0.139	0.04
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Co _{0.4}	0.054	0.36	0.0840	30.24	0.062	0.02
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Rh _{0.4}	0.016	0.26	0.0658	16.96	0.162	0.04
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4}	0.031	0.26	0.0861	22.96	0.111	0.03
60	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Pd _{0.4}	0.026	0.31	0.1541	47.94	0.242	0.08
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Co _{0.4}	0.054	0.32	0.1724	55.60	0.128	0.04
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Rh _{0.4}	0.016	0.28	0.1085	30.79	0.268	0.08
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4}	0.031	0.28	0.1374	38.40	0.177	0.05
80	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Pd _{0.4}	0.026	0.40	0.1820	72.83	0.285	0.11
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Co _{0.4}	0.054	0.43	0.2670	114.30	0.198	0.09
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Rh _{0.4}	0.016	0.33	0.1230	40.61	0.304	0.11
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4}	0.031	0.40	0.1390	55.32	0.179	0.08

Tabla 3.10.- Datos obtenidos para los catalizadores amorfos estudiados como cátodos en una monocelda de hidrógeno de 25 cm² y membrana Nafion XL, con temperaturas de 25 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C y 100% de humedad.

Si observamos la tabla 3.10., y nos centramos en las columnas de actividad másica y potencia másica, para la temperatura de 25 °C y el catalizador de Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Rh_{0.4}, se obtiene un valor de 0.09 kA g⁻¹ Pt y 0.02 kW g⁻¹ Pt, respectivamente. Para la temperatura de 40 °C y el mismo catalizador, se obtiene un valor de actividad másica de 0.162 kA g⁻¹ Pt y un valor de potencia másica de 0.04 kW g⁻¹ Pt. Para la temperatura de 60 °C y el mismo catalizador, se obtiene un valor de actividad másica de 0.268 kA g⁻¹ Pt y un valor de potencia másica de 0.08 kW g⁻¹ Pt. Finalmente, para la temperatura de 80 °C y el mismo catalizador, se obtiene un valor de actividad másica de 0.304 kA g⁻¹ Pt y un valor de potencia másica de 0.11 kW g⁻¹ Pt. Para todas las temperaturas estudiadas, la carga de catalizador de Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Rh_{0.4} empleada ha sido 0.016 mg Pt cm⁻². Al igual que en apartados anteriores, todas las figuras correspondientes a actividad másica y potencia másica para los cuatro catalizadores y las cuatro temperaturas estudiadas, se encuentran en el apartado de Anexos B de esta memoria.

Del estudio de estos cuatro catalizadores catódicos, a diferentes temperaturas estudiadas, se puede concluir que el $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$, a 80 °C y con la membrana Nafion XL, es el que presenta la potencia másica y actividad másica más alta, al poseer una carga de catalizador más baja, y por lo tanto, el que mejor desempeño tiene para una monocelda PEM de H_2/O_2 .

3.2.2.3.- Ánodos: $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$. Cátodos: $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$.

El sistema utilizado para el soporte de los catalizadores en las membranas, ha sido a través de un aerógrafo. Como soporte carbonoso para la preparación de las tintas anódicas y catódicas, se ha utilizado, un carbón vítreo de la casa Sigma-Aldrich. Los catalizadores empleados como ánodos, fueron $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$. Como cátodo, se utilizó $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$. Los resultados obtenidos en este apartado, fueron presentados XXXIV Reunión del Grupo de Electroquímica de la RSEQ en julio de 2013 en Valencia (España).

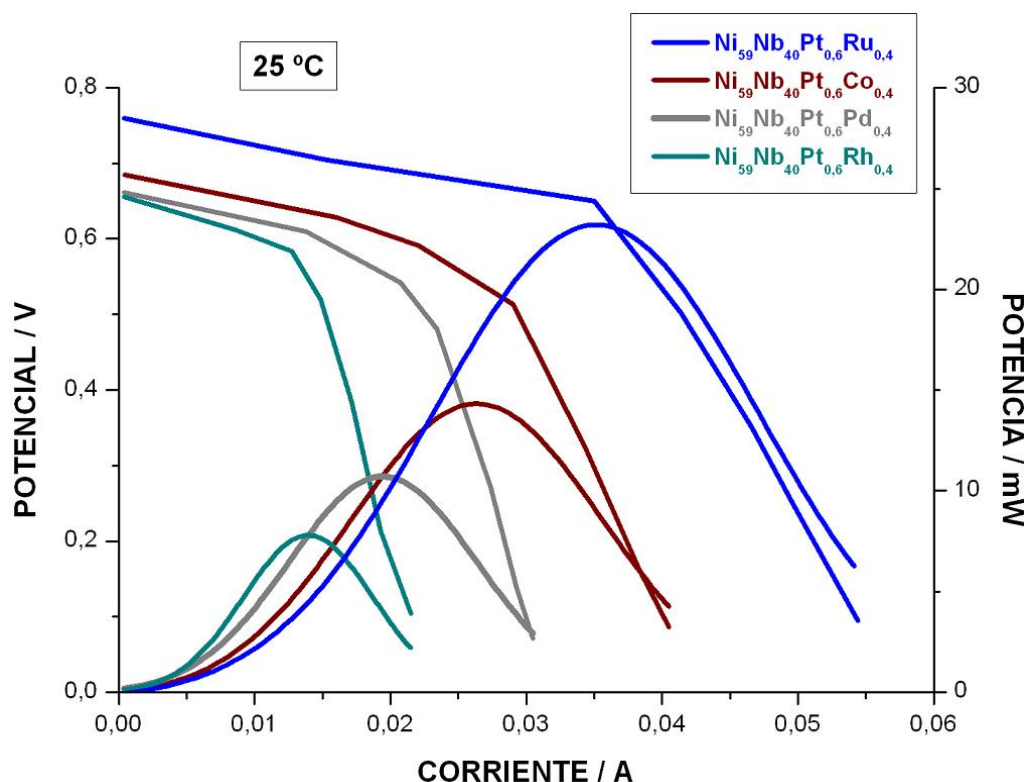


Figura 3.23.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cuatro catalizadores amorfos estudiados como ánodos y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ como cátodo y membrana Nafion XL a una temperatura de 25 °C y 100% de humedad.

Como se puede observar en la figura 3.23., se muestra las respuestas de potencia y corriente, para los cuatro catalizadores estudiados como ánodos, soportados en membrana de Nafion XL, a una temperatura de 25 °C y 100% de humedad relativa. Como cátodo, se ha utilizado $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$. El catalizador bi-metálico que mayor valor de potencia presenta es $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}$, con un valor de 23.20 mW a 0.0351 A de corriente y 0.65 V de potencial, siendo a su vez, el catalizador con menor carga, 0.004 mg Pt cm^{-2} . Se observa una gran diferencia, con respecto al resto de catalizadores, donde la potencia eléctrica para el catalizador $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$ es 1.5 veces inferior que la del catalizador $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}$, un valor de potencia de la mitad para el caso del $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Pd}_{0,4}$ y hasta tres veces inferior para el $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$.

El catalizador que mayores valores de actividad másica y potencia másica ha obtenido (tabla 3.11), ha sido $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$, con unos valores de 2 y 3 veces superiores al resto de catalizadores estudiados.

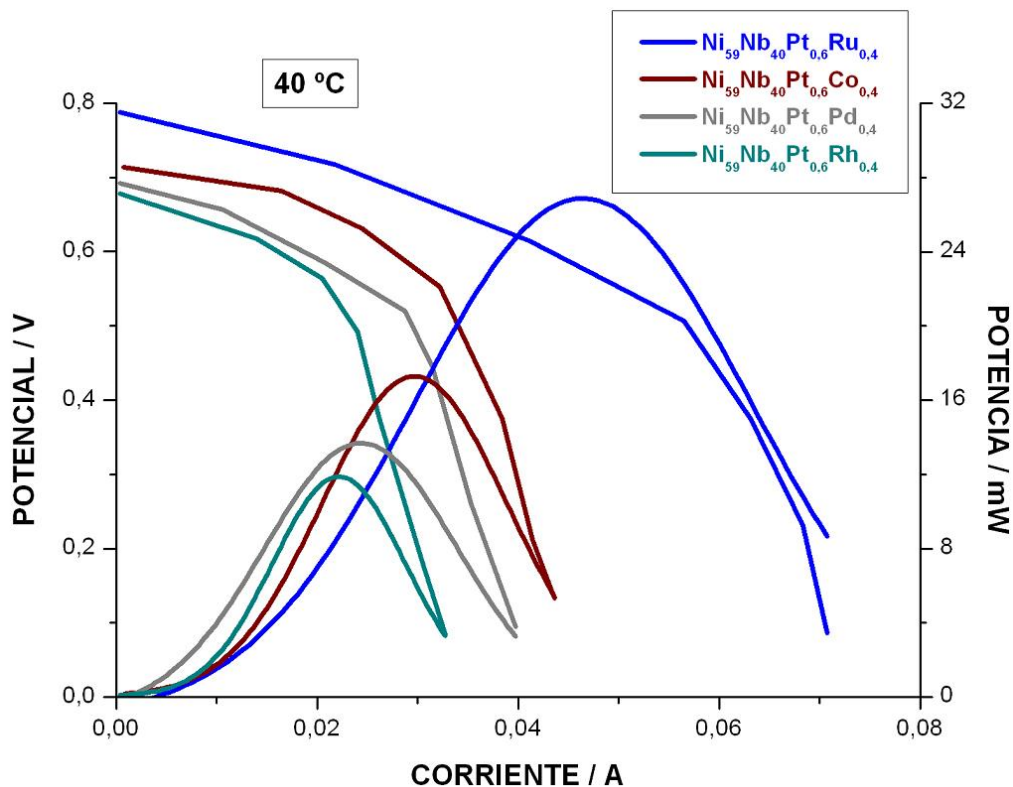


Figura 3.24.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cuatro catalizadores amorfos estudiados como ánodos y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ como cátodo y membrana Nafion XL a una temperatura de 40 °C y 100% de humedad.

Del mismo modo que en el caso anterior, pero incrementando la temperatura a 40 °C, se observa en la figura 3.24. que el catalizador que mayor valor en potencia presenta, es también el $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$, con un valor de 26,88 mW a 0,0466 A de corriente y 0,57 V de potencial. Se sigue observando, una gran diferencia, con respecto a los otros tres catalizadores estudiados, donde el valor de potencia máxima es entre 2 y 3 veces superior.

En cuanto a los valores de actividad másica y potencia másica (tabla 3.11), también se observa que el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ es el que mejor se comporta, con valores de entre 3 y 4 veces superiores del resto de

catalizadores estudiados, siendo el catalizador con menor carga, 0.004 mg Pt cm^{-2} .

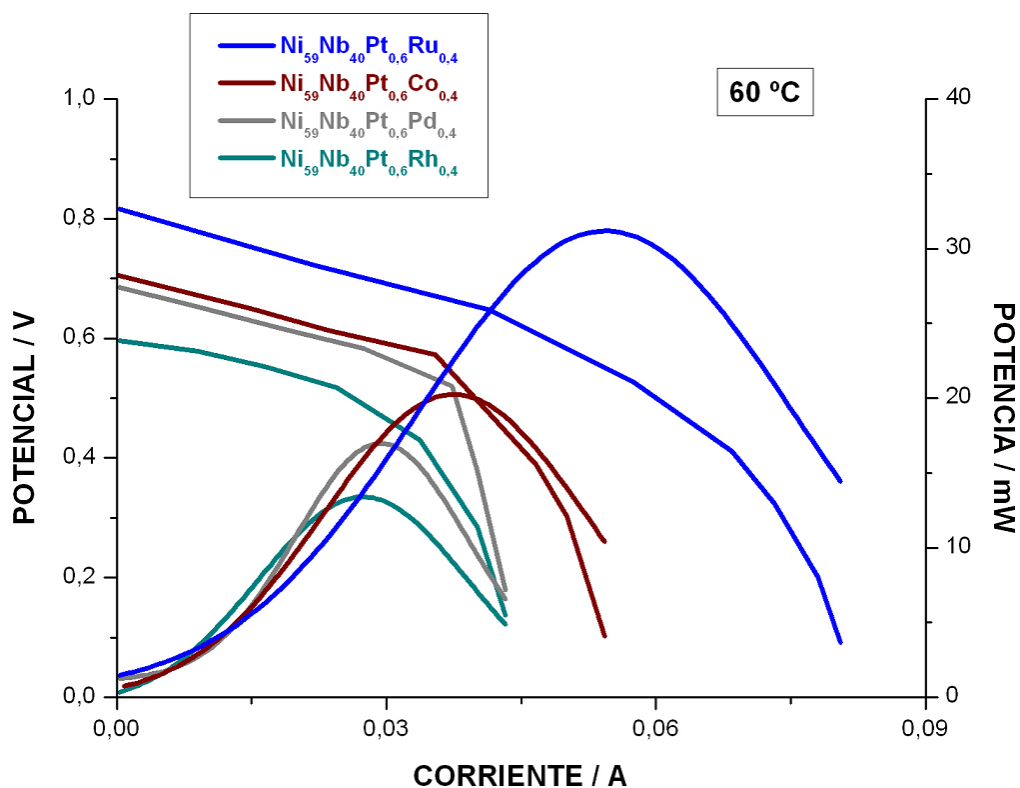


Figura 3.25.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cuatro catalizadores amorfos estudiados como ánodos y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ como cátodo y membrana Nafion XL a una temperatura de 60 °C y 100% de humedad.

Cuando la temperatura es de 60 °C (figura 3.25.), sigue siendo el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}$ el que mayor valor en potencia obtiene, 30.19 mW a 0.0545 A de corriente y 0.55 V de potencial. El resto de catalizadores estudiados, se encuentran a un valor de potencia máxima inferiores, 1.5 veces inferior en el caso de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$ y a la mitad, en el caso de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Pd}_{0,4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$.

La mayor potencia másica (tabla 3.11), se obtiene con $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}$, con un valor de hasta 3 veces superior que el resto de catalizadores. El mayor valor de actividad másica, también lo tiene $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}$, con

una diferencia de 2 y 3 veces superior que el resto de catalizadores utilizados.

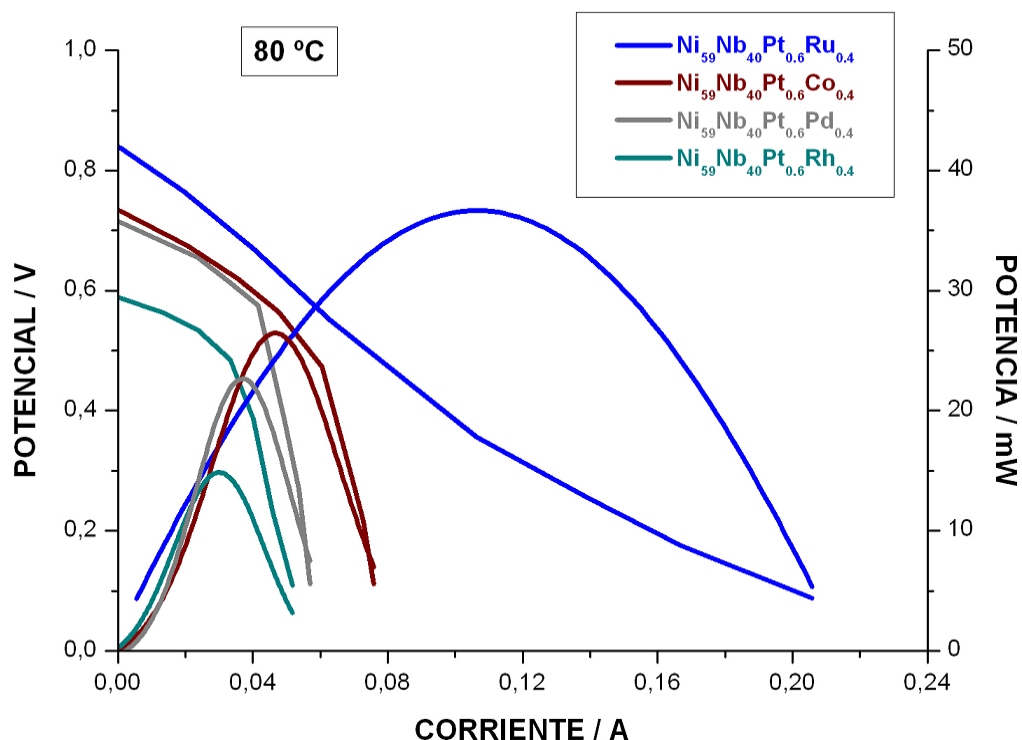


Figura 3.26.- Gráfica de Potencial vs Corriente (curvas de polarización) y Potencia vs Corriente (curvas de potencia) para los cuatro catalizadores amorfos estudiados como ánodos y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ como cátodo y membrana Nafion XL a una temperatura de 80 °C y 100% de humedad.

Finalmente, para la temperatura de 80 °C (figura 3.26.), sigue siendo el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ el que mayor valor en potencia obtiene, 36.64 mW a 0.1063 A de corriente y 0.35 V de potencial. A un valor de potencia eléctrica 1.5 veces inferior, se encuentran los catalizadores de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$ y 2.5 veces por debajo, el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$. Es importante resaltar en este caso, la gran diferencia existente en el valor de corriente de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ con el resto de catalizadores utilizados, valores de 2, 3 y hasta casi 4 veces inferiores, 0.0493 A con $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$, 0.0370 A con $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$ y 0.0300 A con $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$ respectivamente.

El valor de actividad másica obtenido para $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ (tabla 3.11), es entre 3 y 5 veces superior que para el resto de catalizadores estudiados. El valor de potencia másica, por otro lado, es entre 2 y 3 veces superior. Los valores cuantitativos, se muestran en la tabla 3.11.

$T^{\text{a}} / ^{\circ}\text{C}$	Catalizador anódico	Carga catalizador / mg Pt cm^{-2}	E / V	I / A	Potencia máxima / mW	Actividad másica / $\text{kA g}^{-1} \text{Pt}$	Potencia másica / $\text{kW g}^{-1} \text{Pt}$
25	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$	0.007	0.55	0.0195	10.70	0.120	0.07
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$	0.006	0.54	0.0263	14.33	0.174	0.09
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$	0.006	0.56	0.0140	7.79	0.101	0.06
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$	0.004	0.65	0.0351	23.20	0.338	0.22
40	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$	0.007	0.56	0.0242	13.69	0.149	0.08
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$	0.006	0.58	0.0298	17.29	0.197	0.11
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$	0.006	0.54	0.0222	11.88	0.160	0.09
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$	0.004	0.57	0.0466	26.88	0.448	0.26
60	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$	0.007	0.58	0.0294	16.98	0.181	0.10
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$	0.006	0.54	0.0376	20.25	0.249	0.13
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$	0.006	0.49	0.0272	13.39	0.196	0.10
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$	0.004	0.55	0.0545	30.19	0.524	0.29
80	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$	0.007	0.60	0.0370	22.66	0.228	0.14
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$	0.006	0.56	0.0493	27.44	0.326	0.18
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$	0.006	0.50	0.0300	14.85	0.216	0.11
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$	0.004	0.35	0.1063	36.64	1.022	0.35

Tabla 3.11.- Datos obtenidos para los catalizadores amorfos estudiados como ánodos y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ como cátodo, en una monocelda de hidrógeno de 25 cm^2 y membrana Nafion XL, con temperaturas de 25°C , 40°C , 60°C , 80°C y 100% de humedad.

Si observamos la tabla 3.11., y nos fijamos en las columnas de actividad másica y potencia másica, para la temperatura de 25°C y el catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$, se obtiene un valor de $0.338 \text{ kA g}^{-1} \text{Pt}$ de actividad másica y un valor de potencia másica de $0.22 \text{ kW g}^{-1} \text{Pt}$. Para la temperatura de 40°C y el mismo catalizador, se obtiene un valor de actividad másica de $0.448 \text{ kA g}^{-1} \text{Pt}$ y un valor de potencia másica de $0.26 \text{ kW g}^{-1} \text{Pt}$. Para la temperatura de 60°C y el mismo catalizador, se obtiene un valor de actividad másica de $0.524 \text{ kA g}^{-1} \text{Pt}$ y un valor de potencia másica de $0.29 \text{ kW g}^{-1} \text{Pt}$. Para la temperatura de 80°C y el mismo catalizador de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$, se obtiene un valor de actividad másica de $1.022 \text{ kA g}^{-1} \text{Pt}$ y un valor de potencia másica de $0.35 \text{ kW g}^{-1} \text{Pt}$. Para todas las

temperaturas estudiadas, la carga de catalizador empleada, ha sido de 0.004 mg Pt cm⁻². Al igual que en apartados anteriores, todas las figuras correspondientes a actividad másica y potencia másica para los cuatro catalizadores y las cuatro temperaturas estudiadas, se encuentran en el apartado de Anexos B de esta memoria.

Del estudio de estos cuatro catalizadores anódicos, a diferentes temperaturas estudiadas, se puede concluir que el Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Ru_{0.4}, a 80 °C y con la membrana Nafion XL, es el que presenta la potencia másica y actividad másica más alta, al poseer una carga de catalizador más baja, y por lo tanto, el que mejor desempeño tiene para una monocelda PEM de H₂/O₂. Por otro lado, se observa con el catalizador Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Ru_{0.4}, que a medida que se incrementa la temperatura, los valores de actividad másica y potencia másica, también aumentan, hasta 3 y 1.5 veces, respectivamente.

Bibliografía Capítulo 3.

Artículos, Libros y Tesis

- [1] J. Barranco, A. R. Pierna, *J. Non-Crystall. Solids*, 353 (2007) 851-854.
- [2] J. Barranco, A. R. Pierna, *J. Power Sources*, 169 (2007) 71-76.
- [3] J. Barranco, A. R. Pierna, *J. Non-Crystall. Solids*, 354 (2008) 5153-5155.
- [4] J. Barranco, A.R. Pierna, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, 12 (2&3) (2009) 69-76.
- [5] T. C. Blanco, A. R. Pierna, J. Barroso, *Phys. Status Solidi C*, 8(11—12) (2011) 3187-3190.
- [6] T. C. Blanco, A. R. Pierna, J. Barroso, *J. Power Sources*, 196 (2011) 4337-4341.
- [7] J. Barroso, A. R. Pierna, T. C. Blanco, J. J. del Val, *Phys. Status Solidi A*, 208(10) (2011) 2309-2312.
- [8] J. Barroso, A. R. Pierna, T. C. Blanco, E. Morallón, F. Huerta, *Internat. J. of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 12574-12582.
- [9] J. Barroso, A. R. Pierna, T. C. Blanco, E. Morallón, F. Huerta, *J. Power Sources*, 196 (2011) 4193-4199.
- [10] J. Barroso, A. R. Pierna, T. C. Blanco, N. Ruiz, *Internat. J. of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 5649-5655.
- [11] J. Barroso, A. R. Pierna, T. C. Blanco, N. Ruiz, M. Sánchez, *Internat. J. of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 4079-4088.
- [12] J. Barroso, A. R. Pierna, T. C. Blanco, N. Ruiz, *Internat. J. of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 3984-3990.
- [13] El Santiago, VA Paganin, M do Carmo, ER González, EA Ticianelli, *J. Electroanalytical Chemistry*, 575 (2005) 53-60.
- [14] LGS Pereira, VA Paganin, EA Ticianelli, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 1992-1998.
- [15] Nicolas Alonso Vante. “*Electroquímica y electrocatálisis. Materiales, aspectos fundamentales y aplicaciones*”. Vol. 1a, Ed. Nicolás ALONSO-VANTE, 2002.

- [16] W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger. “*Handbook of Fuel Cells. Fundamentals, Technology and Applications*”. Volume 2, Electrocatalyst. Ed. Willey.
- [17] T. B. Bolin, T. Wu, N. Schweitzer, R. Lobo-Lapidus, A. J. Kropf, H. Wang, Y. Hu, J. T. Miller, S. M. Heald, *Catalysis Today*, 205 (2013) 141-147.
- [18] A. C. Garcia, V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 4309-4315.
- [19] E. Christoffersen, V. P. Liu, A. Ruban, H. L. Skriver, J. K. Nørskov, *J. Catalysis*, 199 (2001) 123-131.
- [20] M. Wu, P. K. Shen, Z. Wei, S. Song, M. Nie. *J. Power Sources*, 166 (2007) 310-316.
- [21] K. S. Freitas, P. P. Lopes, E. A. Ticianelli, *Electrochim. Acta*, 56 (2010) 418-426.
- [22] L. C. Silva-Junior, G. Maia, R. R. Passos, E. A. de Souza, G. A. Camara, M. J. Giz, *Electrochim. Acta*, 112 (2013) 612-619.
- [23] S. S. Gupta, J. Datta, *J. Electroanalytical Chemistry*, 594 (1) (2006) 65-72.
- [24] F. H. B. Lima, D. Profeti, W. H. Lizcano-Valbuena, E. A. Ticianelli, E. R. González, *J. Electroanalytical Chemistry*, 617 (2008) 121-129.
- [25] P. Hirunsit, P. B. Balbuena, *Surface Science*, 603 (6) (2009) 912-920.
- [26] F. H. B. Lima, W. H. Lizcano-Valbuena, E. Teixeira-Neto, F. C. Nart, E. R. González, E. A. Ticianelli, *Electrochim. Acta*, 52 (2006) 385-393.
- [27] F. H. B. Lima, J. F. R. de Castro, L. G. R. A. Santos, E. A. Ticianelli, *J. Power Sources*, 190 (2009) 293-300.
- [28] G. Ramos-Sánchez, A. R. Pierna, O. Solorza-Feria, *J. Non-Crystall. Solids*, 354 (2008) 5165-5168.
- [29] R. González-Huerta, I. Guerra-Martínez, J. Santiago López, A. R. Pierna, O. Solorza-Feria, *J. New Materials for Electrochemical Systems*, 13 (3) (2010) 171-176.
- [30] N. Ruiz, A. R. Pierna, J. Barroso, M. Sánchez, *Internat. J. of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 16269-16275.

- [31] N. Ruiz, A. R. Pierna, M. Sánchez, *Internat. J. of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 5319-5325.
- [32] M. M. Antxustegi, A. R. Pierna, N. Ruiz, *Internat. J. of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 3978-3983.

Capítulo 4

Conclusiones Finales y
Futuras Líneas de Investigación

Capítulo 4.- Conclusiones Finales y Futuras Líneas de Investigación	101
4.1.- Conclusiones Finales	103
4.2.- Futuras Líneas de Investigación	105

4.1.- Conclusiones Finales

- ☑ El desarrollo de aleaciones metálicas amorfas de composición $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{1-x}\text{Y}_x$ ($\text{Y} = \text{Ru}, \text{Sn}, \text{Pd}, \text{Rh}, \text{Co}$; $x = 0$ ó 0.4% at.), empleados como ánodos y cátodos en monocelda PEM de H_2/O_2 , proporcionan excelentes resultados de actividad másica y potencia másica, haciéndoles aptos como futuros catalizadores para las PEMFCs.
- ☑ El proceso de fabricación de catalizadores amorfos consiste en el aleado mecánico. Técnica metalúrgica sencilla basada en la continua deformación, fractura y soldadura de los diferentes elementos metálicos. La principal ventaja de la naturaleza amorfa, es la formación de una sola fase donde los diferentes componentes se difunden, formando una solución sólida metálica.
- ☑ Las principales características de las aleaciones amorfas, es la baja carga en platino que poseen (0.4% at. ó 1.6% en peso), disminuyendo el coste significativamente. La presencia de níquel y niobio como componentes mayoritarios, confiere al sistema una alta estabilidad y resistencia a la corrosión. La composición atómica es debida a la presencia de un punto eutéctico para la composición $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$, favoreciéndose la formación de la fase amorfa.
- ☑ Estudios de XRD evidencian la ausencia de estructuras cristalinas, aunque los átomos metálicos pueden presentar un ordenamiento de corto alcance. La técnica calorimétrica DSC también muestra la amorficidad de estos materiales, observándose procesos exotérmicos ($\Delta H > 0$) relacionados con la cristalización de la fase amorfa.
- ☑ La homogeneidad química se determinó mediante SEM-EDX. Se observó una distribución uniforme de los distintos componentes metálicos a través de las diferentes partículas metálicas. Se verificó, que % atómico experimental obtenido, es similar al % atómico teórico.
- ☑ La presencia del platino es el que confiere al sistema las propiedades electrocatalíticas. Sin embargo, la adición de segundos metales (co-catalizadores)

favorece la mejora de dichas propiedades. Se produce un efecto bi-catalítico y bi-funcional sobre el platino, aumentando la respuesta catalítica.

- ☑ Con la monocelda de 9 cm², a una temperatura de 25 °C y 0% de humedad relativa, es el catalizador anódico de Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Co_{0.4} soportado en la membrana Nafion 117, el que mejor comportamiento presenta de actividad másica y potencia másica. Sin embargo, como cátodo y para la misma membrana, es el Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Sn_{0.4} el mejor catalizador.
- ☑ Con la monocelda de 25 cm², a una temperatura de 25 °C y 0% de humedad relativa, en valores de actividad másica y potencia másica, es el catalizador Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Ru_{0.4} el que mejor se comporta como ánodo, para la membrana Nafion 115.
- ☑ Con la monocelda de 25 cm², a una temperatura de 80 °C y 100% de humedad relativa, para la membrana Nafion XL y utilizando como soporte carbonoso carbón vítreo comercial, es el catalizador anódico Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Pd_{0.4} el que mejor comportamiento en potencia eléctrica presenta, sin embargo, para el soporte carbonoso, vulcan XC72R tratado (mesoporoso), es mejor el catalizador Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Ru_{0.4}. Como mejor catalizador catódico, soportado en carbón vítreo comercial tenemos Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Co_{0.4}.

4.2.- Futuras Líneas de Investigación

- ☒ Fabricación y estudio en monocelda, de nuevos co-catalizadores amorfos bi-catalíticos ($\text{Ni}_{159}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{1-x}\text{Y}_x$) para su uso como ánodos y como cátodos en DAFCs.
- ☒ Estudio en monocelda, de ensayos de larga duración, de cara a su degradación.
- ☒ Estudio en monocelda de H_2/O_2 , con mezclas de H_2 con CO (5%, 10%).
- ☒ Estudio de Espectroscopía de Impedancias Electroquímica.
- ☒ Desarrollo de un “*Stack*” para celdas de combustible tipo PEM.

Anexos

Anexo A. Caracterización Física y Química

Anexo B. Curvas Actividad Másica vs Potencia Másica

Anexo C. Contribución Científica

Anexo A.- Caracterización Física y Química	109
A.1.- Calorimetría Diferencial de Barrido	111
A.2.- Difracción de Rayos X	112
A.3.- Microscopía Electrónica de Barrido – Microanálisis por Dispersión de Rayos X	113
Anexo B.- Curvas Actividad Másica vs Potencia Másica	114
B.1.- Monocelda de 9 cm ² , temperatura de 25°C, condiciones de no humedad	116
B.1.1.- Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _(1-x) Y _x (x= 0 ó 0.4% at., Y= Ru, Sn, Pd, Rh, Co). Cátodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt)	116
B.1.2.- Ánodos: Pt comercial (20% en peso de Pt). Cátodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Sn)	122
B.1.3.- Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4} . Cátodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Sn _{0.4}	123
B.2.- Monocelda de 25 cm ²	124
B.2.1.- Temperatura 25 °C y 0% HR: Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Sn, Pd, Rh, Co). Cátodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt)	124
B.2.2.- Influencia de la temperatura, 25, 40, 60 y 80 °C y 100% HR: Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Pd, Rh, Co). Cátodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt)	127
B.2.2.1.- Influencia del soporte carbonoso: Carbón vítreo comercial (Sigma- Aldrich)	127
B.2.2.2.- Influencia del soporte carbonoso: Vulcan XC72R tratado (mesoporoso)	131
B.2.3.- Influencia de la temperatura, 25, 40, 60 y 80 °C y 100% HR: Ánodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt). Cátodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Pd, Rh, Co)	134
B.2.4.- Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Pd, Rh, Co). Cátodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Sn _{0.4}	138

Anexo C.- Contribución Científica	142
 C.1.- Publicaciones	 144
C.2.- Libros de Congresos con ISBN	146
C.3.- Ponencias en Congresos	149
C.3.1.- Exposiciones Orales	149
C.3.2.- Pósters	151

Anexo A

Caracterización Física y Química

Anexo A.- Caracterización Física y Química	109
A.1.- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	111
A.2.- Difracción de Rayos X (XRD)	112
A.3.- Microscopía Electrónica de Barrido – Microanálisis por Dispersión de Rayos X	113

A.1.- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

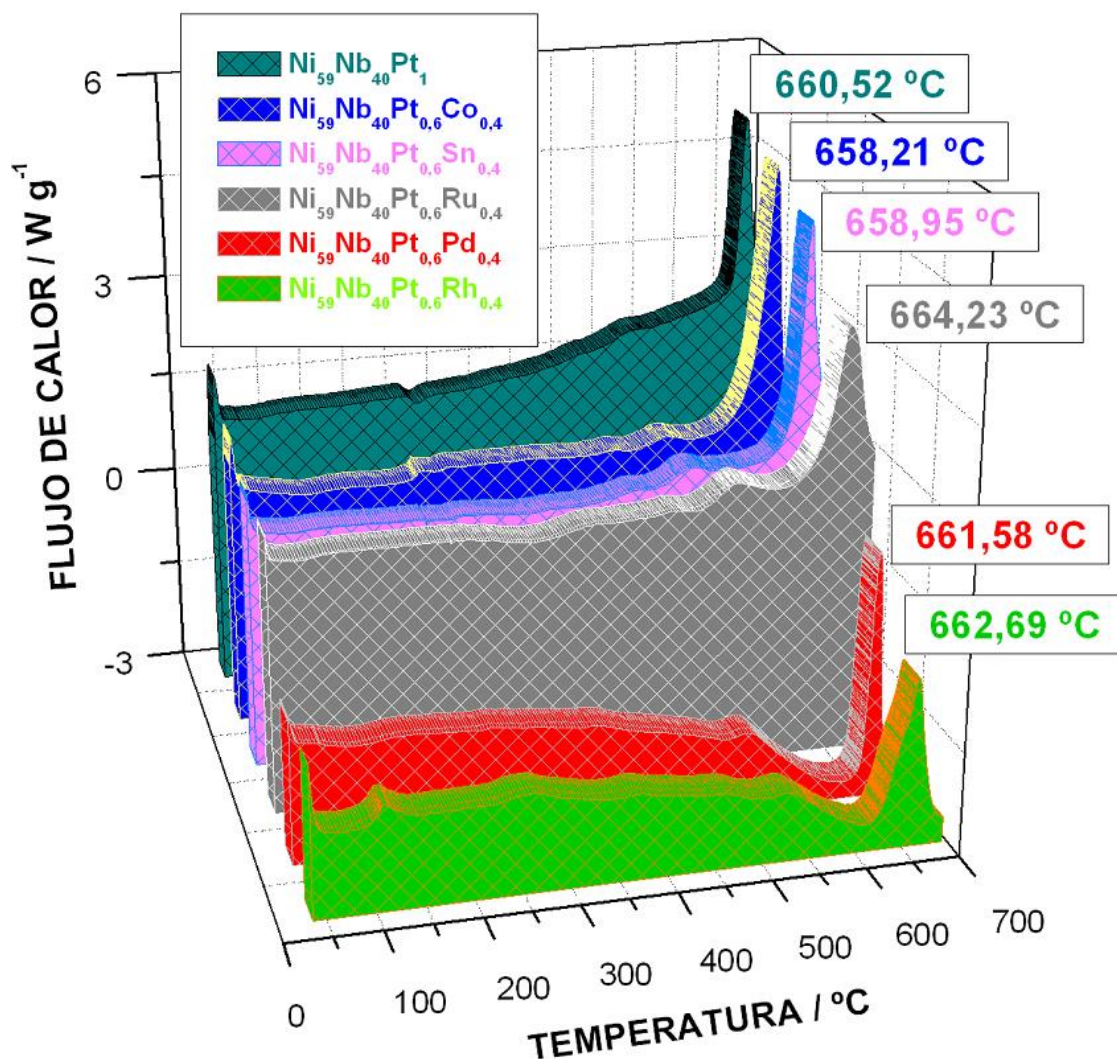


Figura A.1.- Termogramas obtenidos por DSC para las aleaciones $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_1$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$, después de 40h de aleado, obtenidos a una rampa de calentamiento constante de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en atmósfera inerte de nitrógeno.

A.2.- Difracción de Rayos X (XRD)

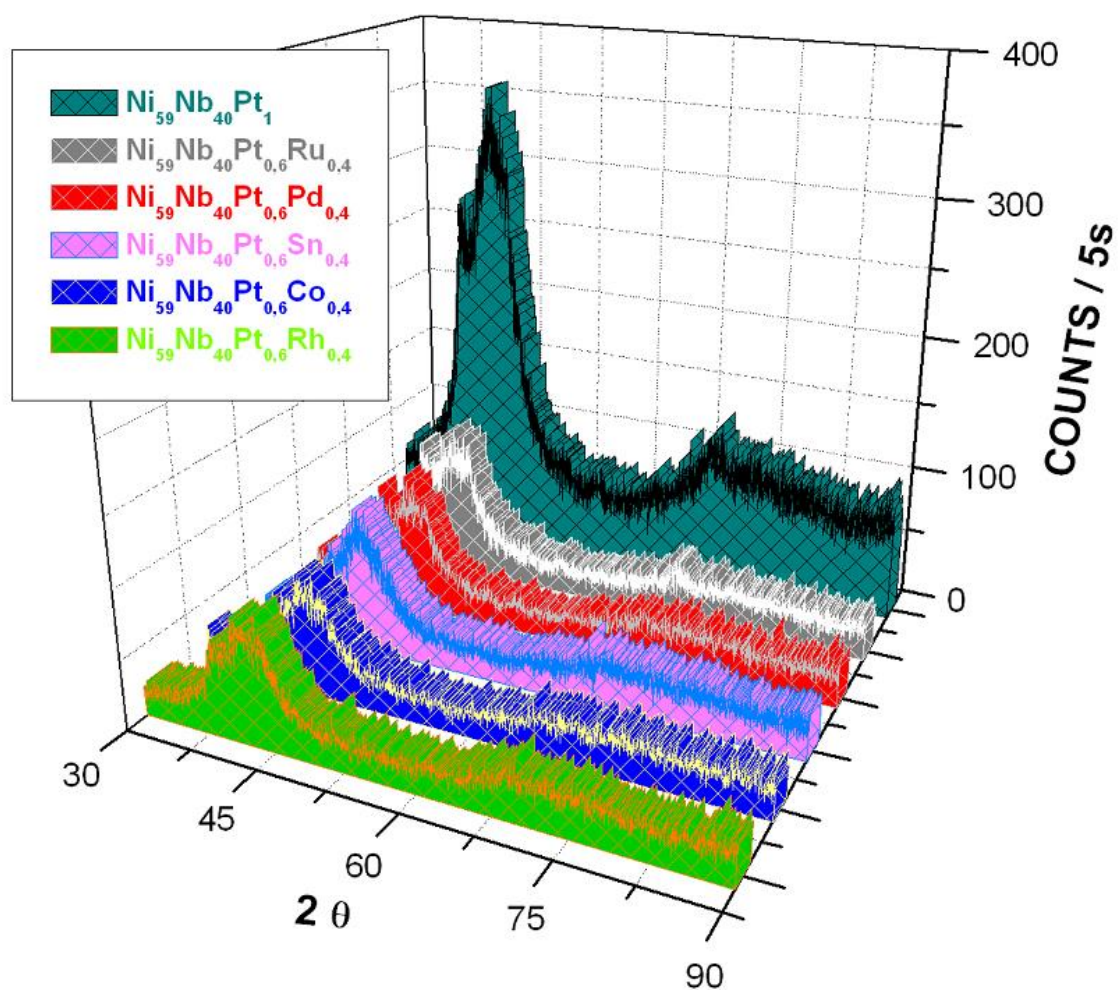


Figura A.2.- Difractogramas obtenidos por XRD para las aleaciones $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_1$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$, tamaño de partícula menor a 20 micras.

A.3.- Microscopia Electrónica de Barrido – Microanálisis por Dispersión de Rayos X (SEM – EDX)

Tabla A.1.- Valores experimentales en % atómico, obtenidos por EDX y comparados con los valores teóricos para las aleaciones $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_1$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$.

	Composición Experimental / % atómico							
	Ni	Nb	Pt	Ru	Pd	Sn	Co	Rh
$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_1$	59.2	39.83	0.97	----	----	----	----	----
$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$	59.2	39.83	0.62	0.35	----	----	----	----
$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$	58.8	40.05	0.58	----	0.38	----	----	----
$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	59.30	39.72	0.61	----	----	0.37	----	----
$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$	59.0	39.95	0.58	----	----	----	0.44	----
$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$	59.0	39.92	0.57	----	----	----	----	0.45

Anexo B

Curvas Actividad Músca vs Potencia Músca

Anexo B.- Curvas Actividad Másica vs Potencia Másica	114
B.1.- Monocelda de 9 cm ² , temperatura de 25°C, condiciones de no humedad	116
B.1.1.- Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _(1-x) Y _x (x= 0 ó 0.4% at., Y= Ru, Sn, Pd, Rh, Co). Cátodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt)	116
B.1.2.- Ánodos: Pt comercial (20% en peso de Pt). Cátodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Sn)	122
B.1.3.- Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4} . Cátodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Sn _{0.4}	123
B.2.- Monocelda de 25 cm ²	124
B.2.1.- Temperatura 25 °C y 0% HR: Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Sn, Pd, Rh, Co). Cátodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt)	124
B.2.2.- Influencia de la temperatura, 25, 40, 60 y 80 °C y 100% HR: Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Pd, Rh, Co). Cátodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt)	127
B.2.2.1.- Influencia del soporte carbonoso: Carbón vítreo comercial (Sigma-Aldrich)	127
B.2.2.2.- Influencia del soporte carbonoso: Vulcan XC72R tratado (mesoporoso)	131
B.2.3.- Influencia de la temperatura, 25, 40, 60 y 80 °C y 100% HR: Ánodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt). Cátodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Pd, Rh, Co)	134
B.2.4.- Ánodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} X _{0.4} (X= Ru, Pd, Rh, Co). Cátodos: Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Sn _{0.4}	138

B.1.- Monocelda de 9 cm², temperatura de 25 °C y en condiciones de no humedad.

B.1.1.- Ánodos: Ni₅₉Nb₄₀Pt_(1-x)Y_x (x= 0 ó 0.4% at., Y= Ru, Sn, Pd, Rh, Co). Cátodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt).

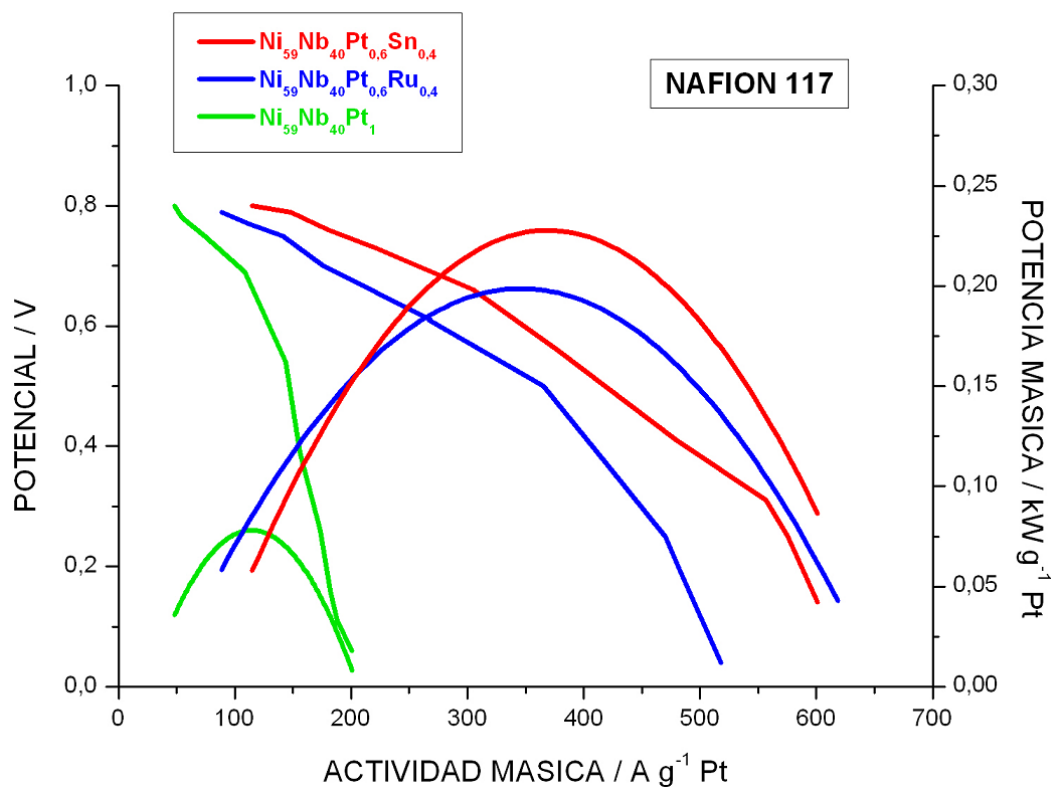


Figura B.1.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para los catalizadores anódicos de Ni₅₉Nb₄₀Pt₁, Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Ru_{0.4} y Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Sn_{0.4} y la membrana de Nafion 117. Monocelda de 9 cm². A temperatura de 25 °C y 0% de humedad.

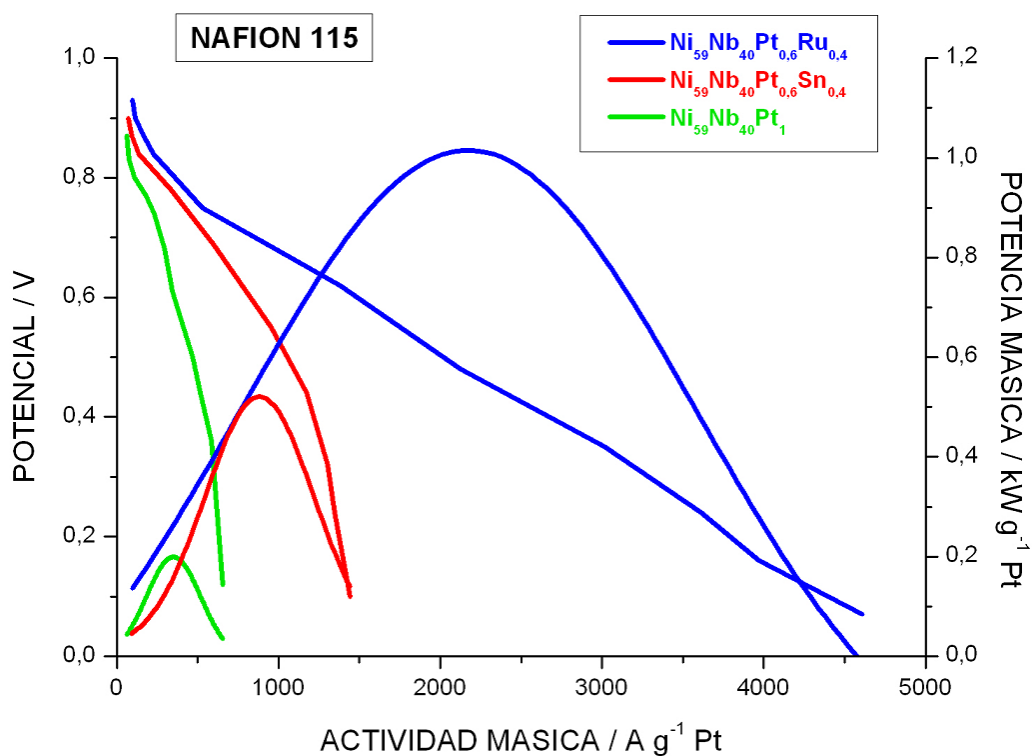


Figura B.2.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para los catalizadores anódicos de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_1$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ y la membrana de Nafion 115. Monocelda de 9 cm^2 . A temperatura de 25°C y 0% de humedad.

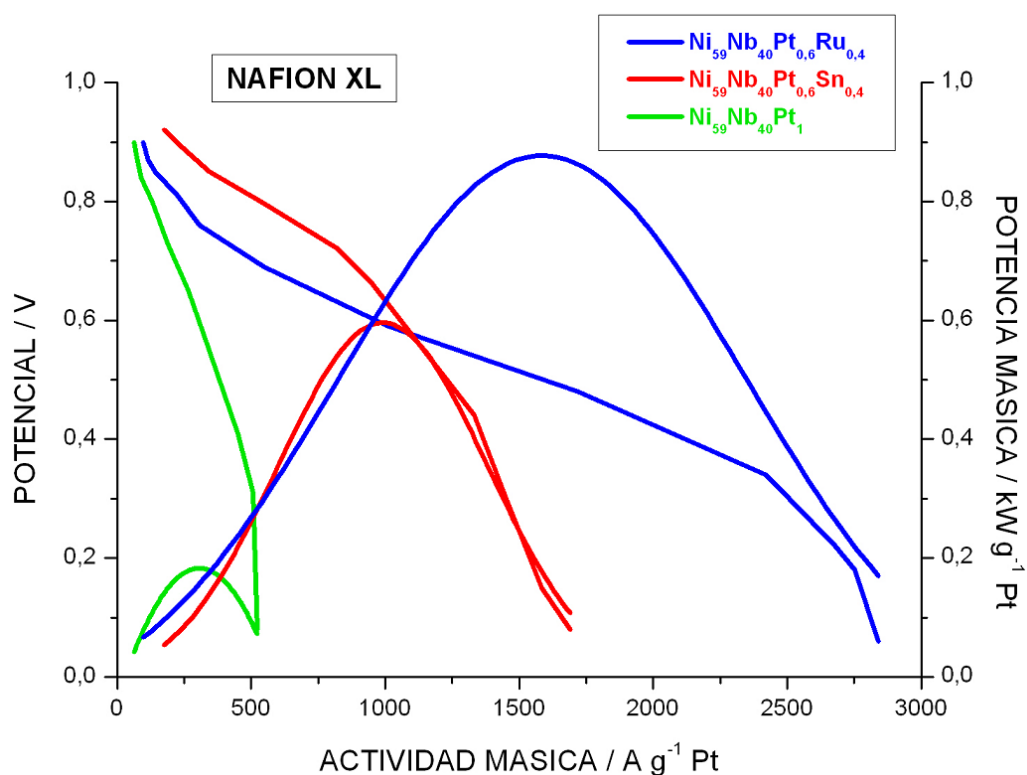


Figura B.3.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para los catalizadores anódicos de Ni₅₉Nb₄₀Pt₁, Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Ru_{0.4} y Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Sn_{0.4} y la membrana de Nafion XL. Monocelda de 9 cm². A temperatura de 25 °C y 0% de humedad.

Tabla B.1.- Datos obtenidos para los tres catalizadores amorfos estudiados como ánodos en una monocelda de hidrógeno de 9 cm² y membranas Nafion 117, Nafion 115 y Nafion XL, a 25 °C y 0% HR.

Membrana	Catalizador anódico	Carga catalizador / mg Pt cm ⁻²	E / V	I / A	Potencia máxima / mW	Actividad másica / kA g ⁻¹ Pt	Potencia másica / kW g ⁻¹ Pt
NAFION 117	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt ₁	0.0171	0.65	0.0185	12.02	0.120	0.08
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4}	0.0102	0.57	0.0330	19.10	0.358	0.21
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Sn _{0.4}	0.0100	0.61	0.0331	20.40	0.368	0.23
NAFION 115	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt ₁	0.0163	0.60	0.0505	29.62	0.344	0.20
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4}	0.0103	0.46	0.2035	94.10	2.155	1.01
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Sn _{0.4}	0.0102	0.55	0.0930	49.80	1.016	0.55
NAFION XL	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt ₁	0.0166	0.58	0.0480	28.09	0.321	0.19
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4}	0.0104	0.51	0.1620	83.42	1.725	0.89
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Sn _{0.4}	0.0100	0.65	0.0840	54.20	0.929	0.60

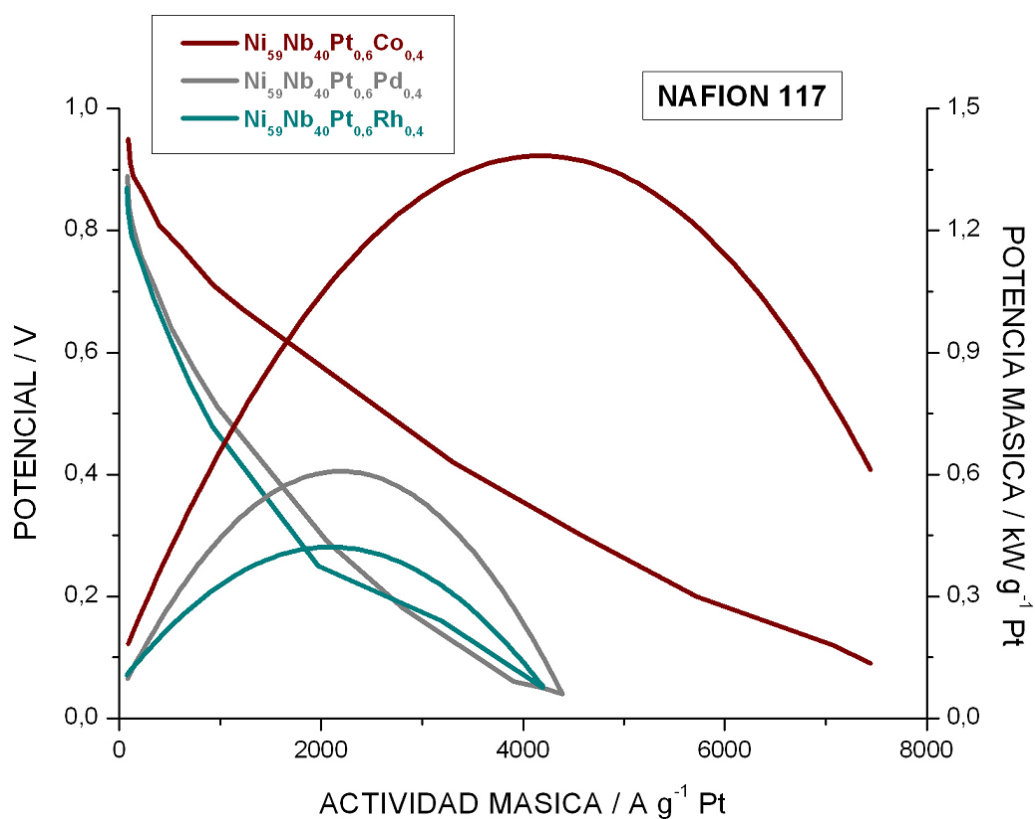


Figura B.4.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para los catalizadores anódicos de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Pd}_{0,4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$ y la membrana de Nafion 117. Monocelda de 9 cm². A temperatura de 25 °C y 0% de humedad.

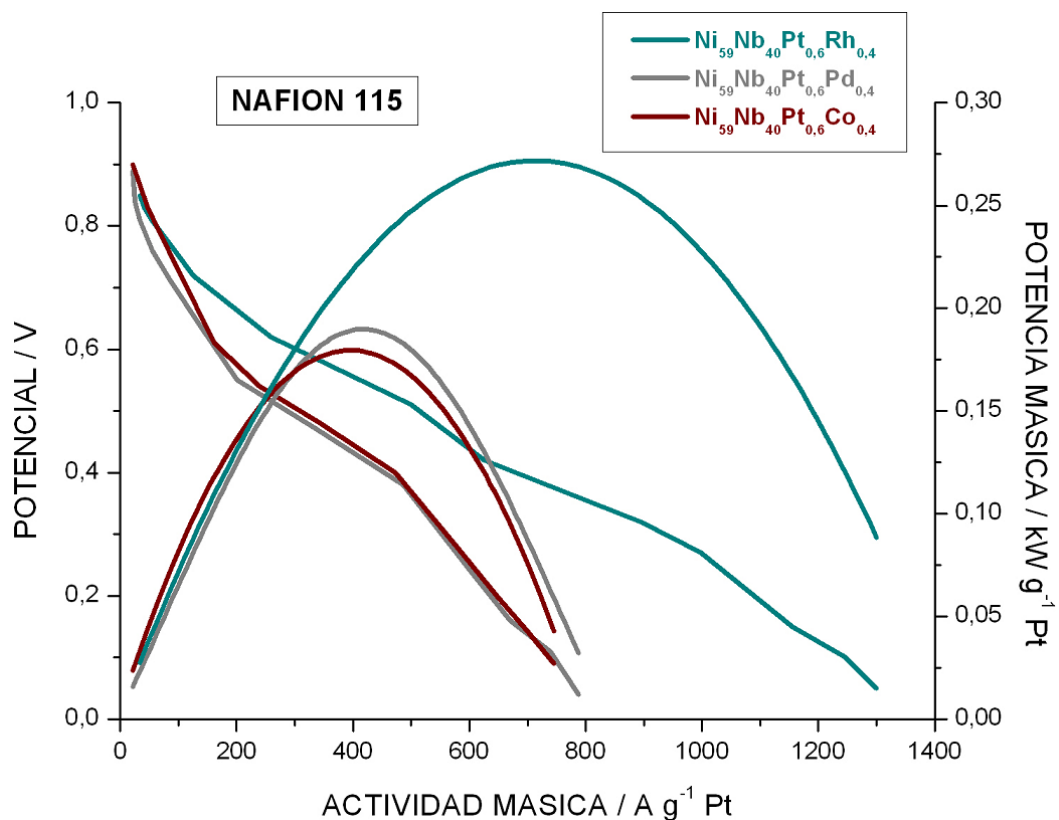


Figura B.5.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para los catalizadores anódicos de Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Pd_{0.4}, Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Rh_{0.4} y Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Co_{0.4} y la membrana de Nafion 115. Monocelda de 9 cm². A temperatura de 25 °C y 0% de humedad.

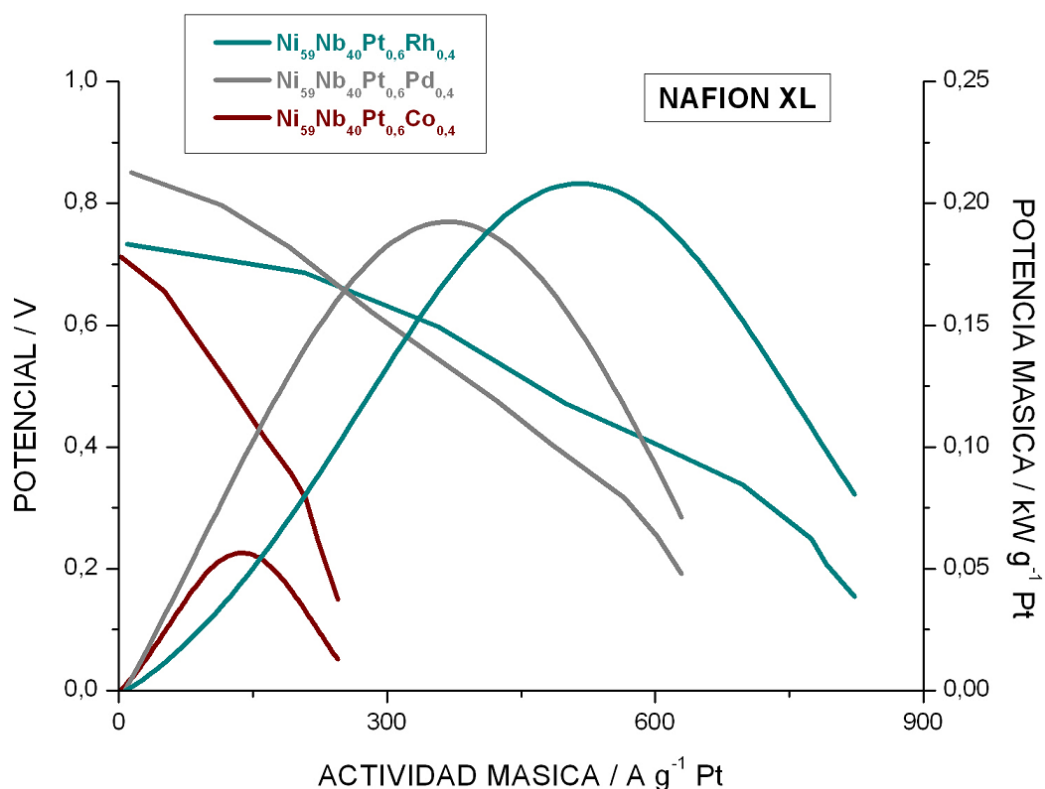


Figura B.5.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para los catalizadores anódicos de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ y la membrana de Nafion XL. Monocelda de 9 cm^2 . A temperatura de 25°C y 0% de humedad.

Tabla B.2.- Datos obtenidos para los tres catalizadores amorfos estudiados como ánodos en una monocelda de hidrógeno de 9 cm^2 y membranas de Nafion 117, Nafion 115 y Nafion XL, a 25°C y 0% HR.

Membranas	Catalizador anódico	Carga catalizador / mg Pt cm^{-2}	E / V	I / A	Potencia máxima / mW	Actividad másica / $\text{kA g}^{-1} \text{Pt}$	Potencia másica / $\text{kW g}^{-1} \text{Pt}$
NAFION 117	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$	0.0137	0.25	0.2936	73.40	2.381	0.60
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$	0.0135	0.22	0.2572	52.22	2.086	0.42
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$	0.0140	0.33	0.5151	169.98	4.178	1.38
NAFION 115	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$	0.0566	0.42	0.2240	102.48	0.440	0.20
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$	0.0288	0.37	0.1907	70.56	0.736	0.27
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$	0.0661	0.45	0.2458	110.61	0.413	0.19
NAFION XL	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$	0.0708	0.52	0.2355	122.64	0.370	0.19
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$	0.0450	0.45	0.2092	85.04	0.517	0.21
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$	0.1500	0.45	0.1923	76.32	0.142	0.06

B.1.2.- Ánodos: Pt comercial (20% en peso de Pt). Cátodos: $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$.

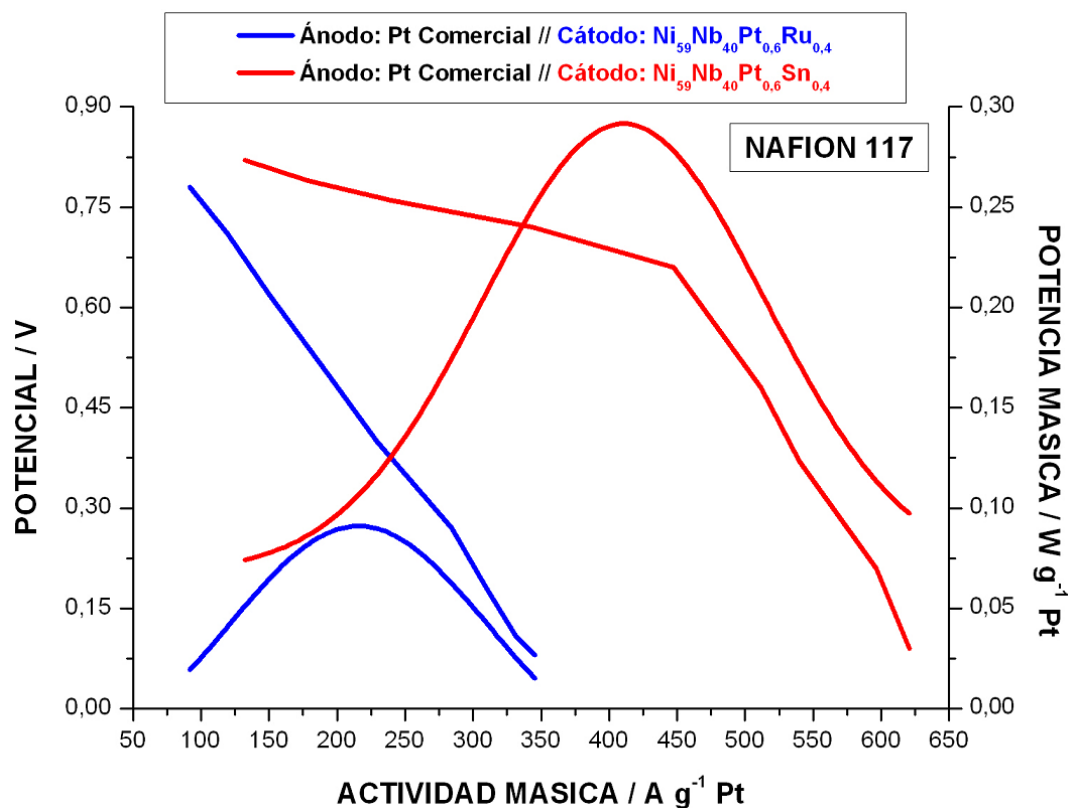


Figura B.6.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para los catalizadores catódicos de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ y la membrana de Nafion 117. Monocelda de 9 cm^2 . A temperatura de 25°C y 0% de humedad.

Tabla B.3.- Datos obtenidos para $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ estudiados como cátodos, en una monocelda de hidrógeno de 9 cm^2 y membrana Nafion 117, a 25°C y 0% HR.

Membrana	Cátodo	Carga catalizador / mg Pt cm^{-2}	E / V	I / A	Potencia máxima / mW	Actividad másica / $\text{kA g}^{-1} \text{Pt}$	Potencia másica / $\text{kW g}^{-1} \text{Pt}$
NAFION 117	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$	0.0122	0.43	0.0239	10.24	0.215	0.09
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	0.0087	0.68	0.0319	21.56	0.413	0.29

B.1.3.- Ánodos: $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$. Cátodos: $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$.

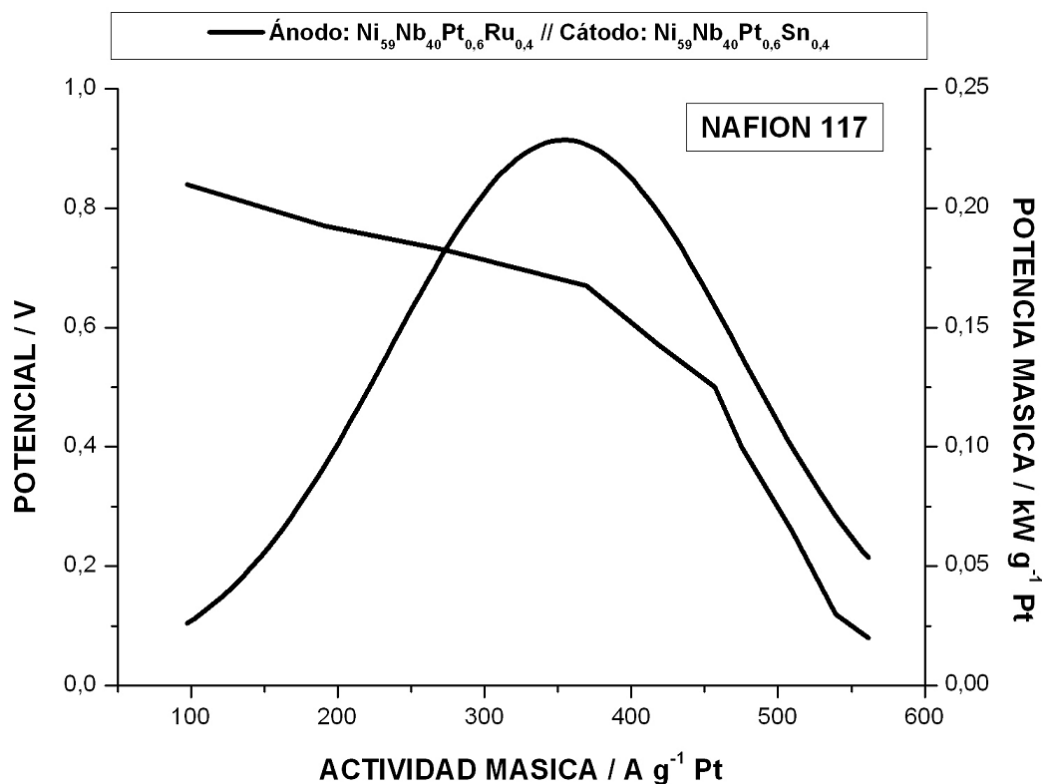


Figura B.7.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para el catalizador anódico de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ como cátodo, la membrana de Nafion 117. Monocelda de 9 cm². A temperatura de 25 °C y 0% de humedad.

Tabla B.4.- Datos obtenidos para $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ estudiado como ánodo y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ estudiado como cátodo, en una monocelda de hidrógeno de 9 cm² y membrana Nafion 117, a 25 °C y 0% HR.

Membrana	Ánodo / Cátodo	Carga catalizador / mg Pt cm ⁻²	E / V	I / A	Potencia máxima / mW	Actividad másica / kA g ⁻¹ Pt	Potencia másica / kW g ⁻¹ Pt
NAFION 117	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ / $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$	0.0122	0.63	0.0355	22.56	0.356	0.22

B.2.- Monocelda de 25 cm².

B.2.1.- Temperatura 25 °C y 0% HR: Ánodos: Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Ru_{0.4}, Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Sn_{0.4}, Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Pd_{0.4}, Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Rh_{0.4} y Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Co_{0.4}. Cátodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt).

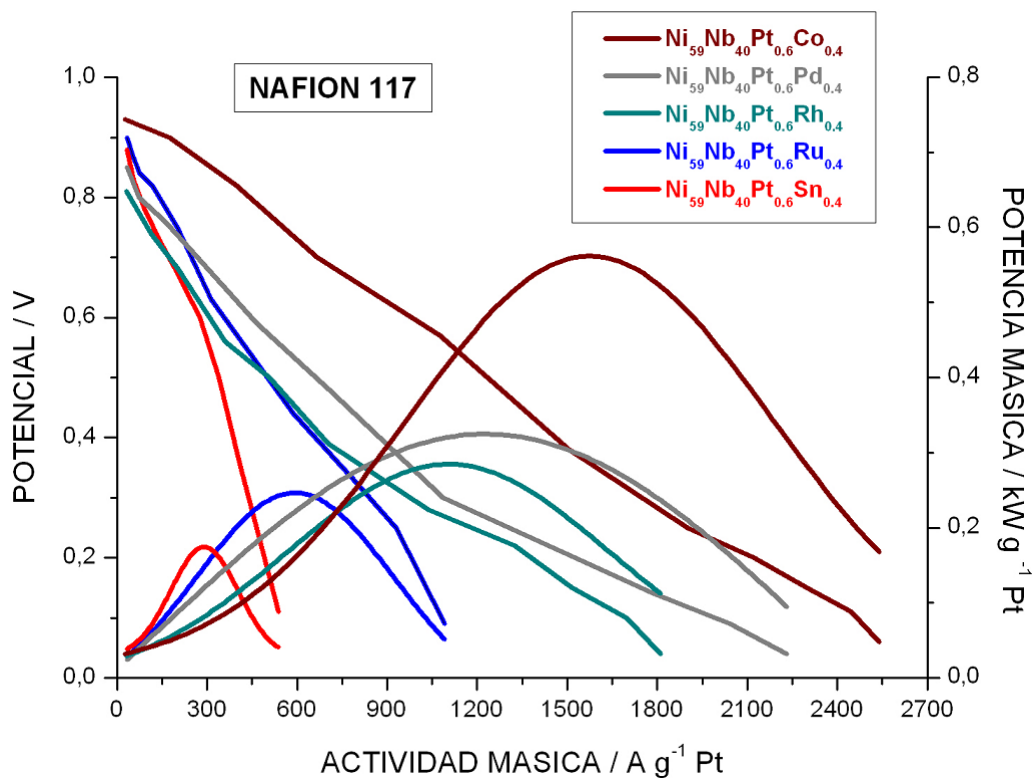


Figura B.8.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para los catalizadores anódicos de Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Ru_{0.4}, Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Sn_{0.4}, Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Pd_{0.4}, Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Rh_{0.4} y Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Co_{0.4} y la membrana de Nafion 117. Monocelda de 25 cm². A temperatura de 25 °C y 0% de humedad.

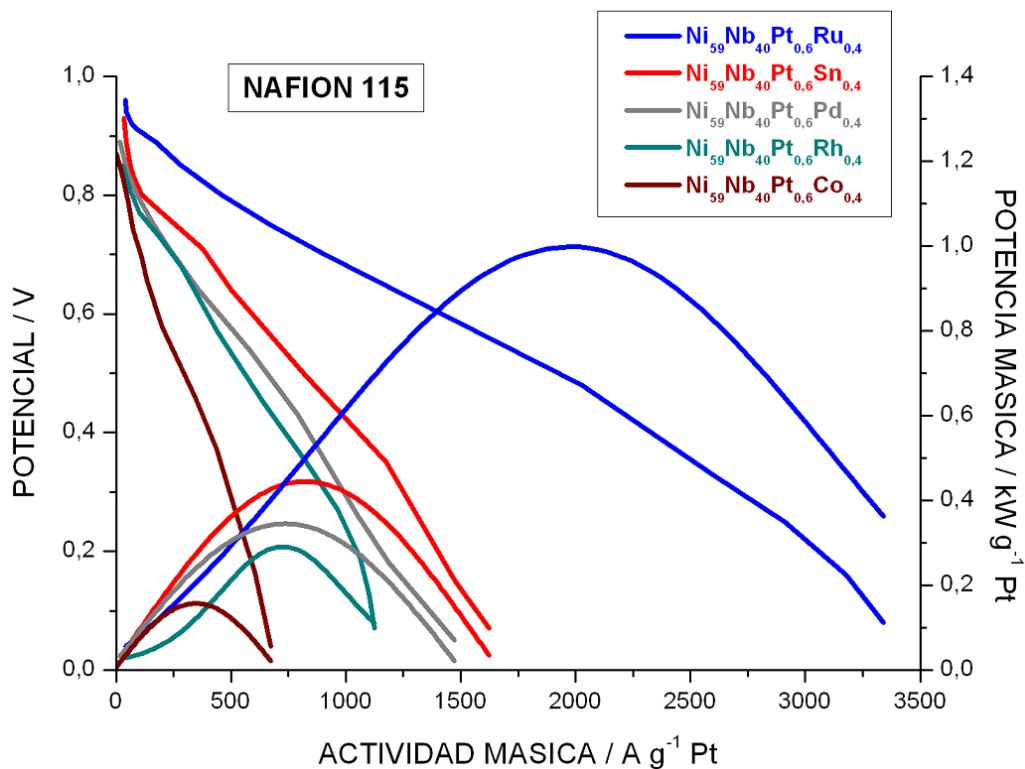


Figura B.9.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para los catalizadores anódicos de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Ru}_{0,4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Pd}_{0,4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Rh}_{0,4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0,6}\text{Co}_{0,4}$ y la membrana de Nafion 115. Monocelda de 25 cm². A temperatura de 25 °C y 0% de humedad.

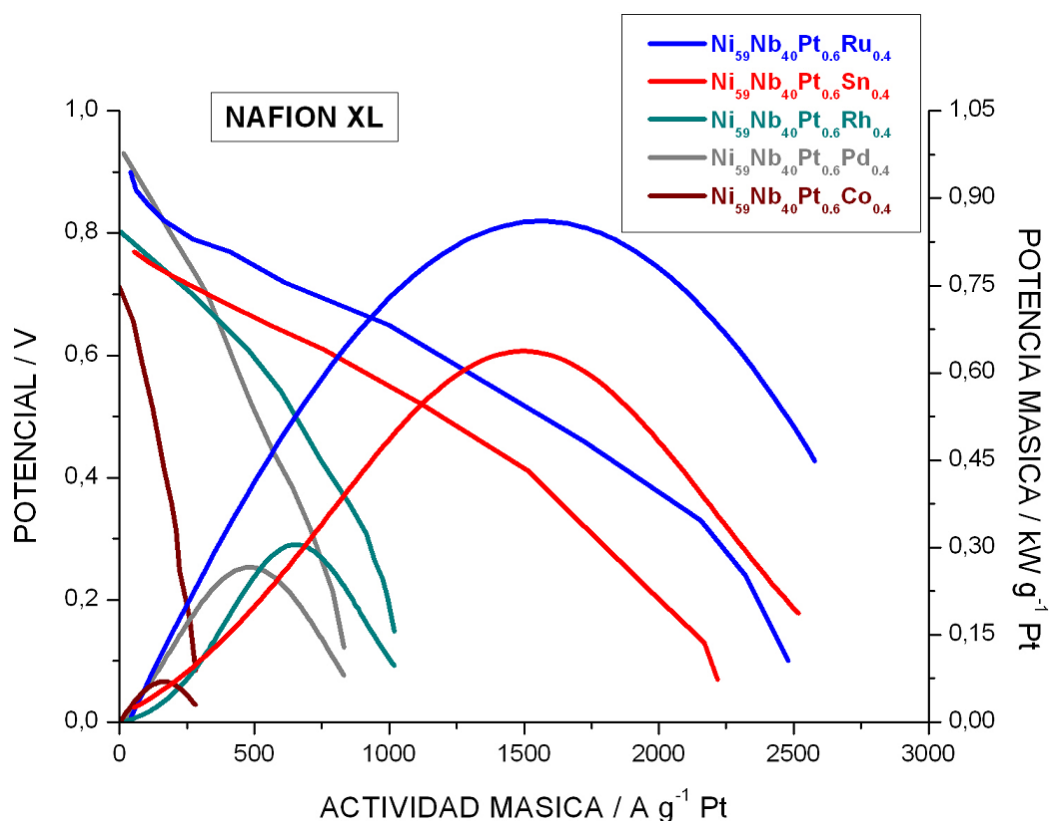


Figura B.10.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para los catalizadores anódicos de Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Ru_{0.4}, Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Sn_{0.4}, Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Pd_{0.4}, Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Rh_{0.4} y Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Co_{0.4} y la membrana de Nafion XL. Monocelda de 25 cm². A temperatura de 25 °C y 0% de humedad.

Tabla B.5.- Datos obtenidos para los catalizadores amorfos estudiados como ánodos en una monocelda de hidrógeno de 25 cm² y membranas Nafion 117, Nafion 115 y Nafion XL, a 25 °C y 0% HR.

Membranas	Catalizador anódico	Carga catalizador / mg Pt cm ⁻²	E / V	I / A	Potencia máxima / mW	Actividad másica / kA g ⁻¹ Pt	Potencia másica / kW g ⁻¹ Pt
NAFION 117	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4}	0.0069	0.44	0.1020	45.08	0.600	0.26
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Sn _{0.4}	0.0072	0.58	0.0520	30.52	0.288	0.18
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Pd _{0.4}	0.0115	0.26	0.3680	94.50	1.280	0.33
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Rh _{0.4}	0.0109	0.25	0.3110	78.33	1.141	0.29
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Co _{0.4}	0.0140	0.35	0.5659	198.06	1.617	0.57
NAFION 115	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4}	0.0069	0.47	0.3590	175.92	2.084	1.01
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Sn _{0.4}	0.0072	0.48	0.1572	75.46	0.876	0.44
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Pd _{0.4}	0.0164	0.45	0.3170	142.66	0.773	0.35
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Rh _{0.4}	0.0138	0.40	0.2553	101.73	0.740	0.29
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Co _{0.4}	0.0322	0.44	0.2857	126.84	0.355	0.16
NAFION XL	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4}	0.0070	0.50	0.2943	148.29	1.753	0.85
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Sn _{0.4}	0.0068	0.41	0.2660	109.23	1.571	0.62
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Pd _{0.4}	0.0255	0.52	0.3080	160.14	0.483	0.25
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Rh _{0.4}	0.0162	0.48	0.2610	124.88	0.655	0.31
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Co _{0.4}	0.0540	0.41	0.2276	93.32	0.169	0.07

B.2.2.- Influencia de la temperatura, 25, 40, 60 y 80 °C y 100% HR: Ánodos: $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$. Cátodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt).

B.2.2.1.- Influencia del soporte carbonoso: Carbón vítreo comercial (Sigma-Aldrich).

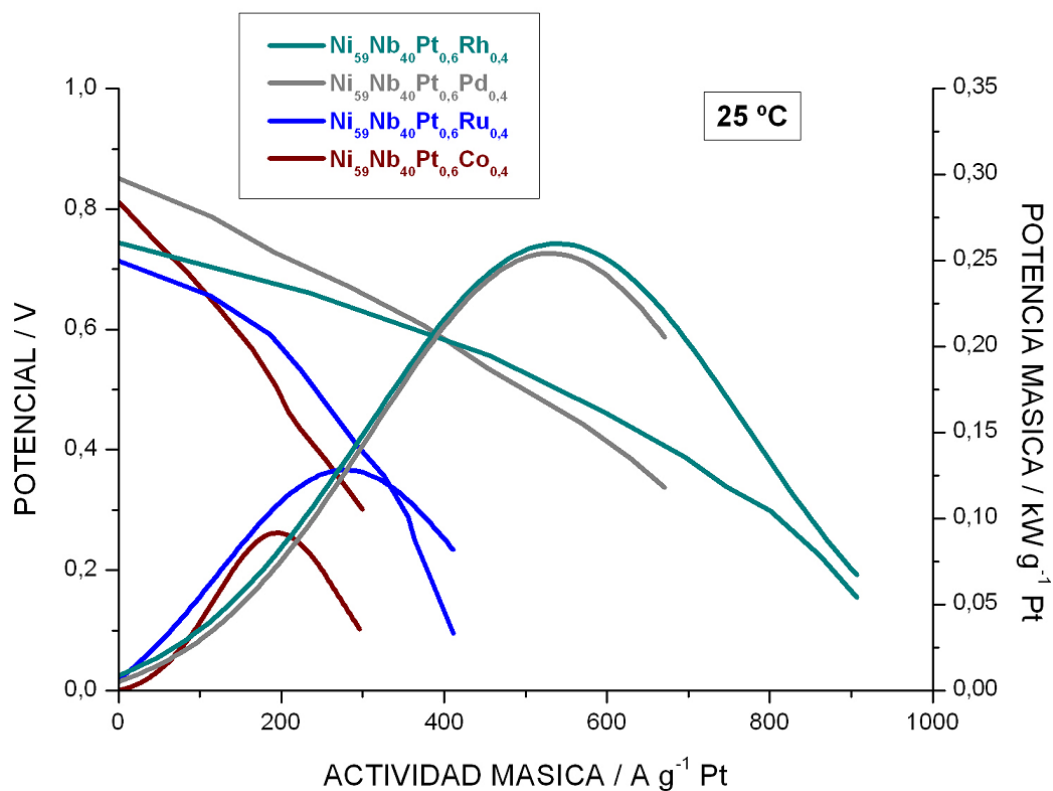


Figura B.11.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para los cuatro catalizadores anódicos estudiados y membrana de Nafion XL a una temperatura de 25 °C y 100% de humedad.

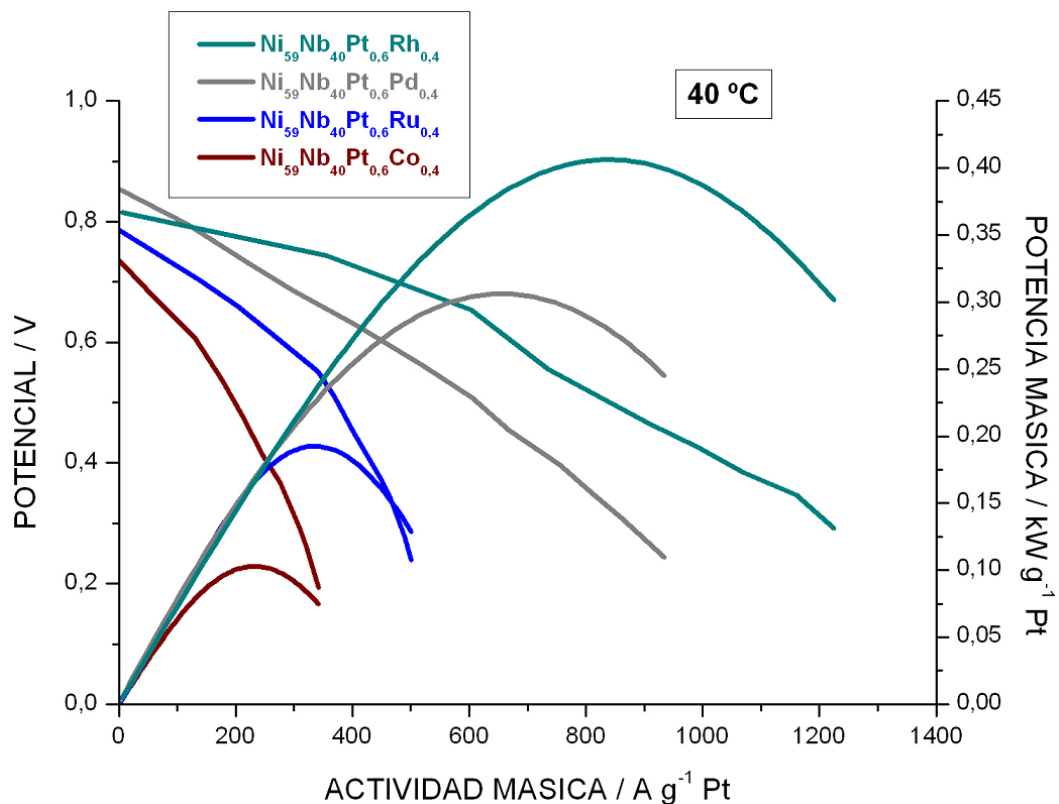


Figura B.12.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para los cuatro catalizadores anódicos estudiados y membrana de Nafion XL a una temperatura de 40 °C y 100% de humedad.

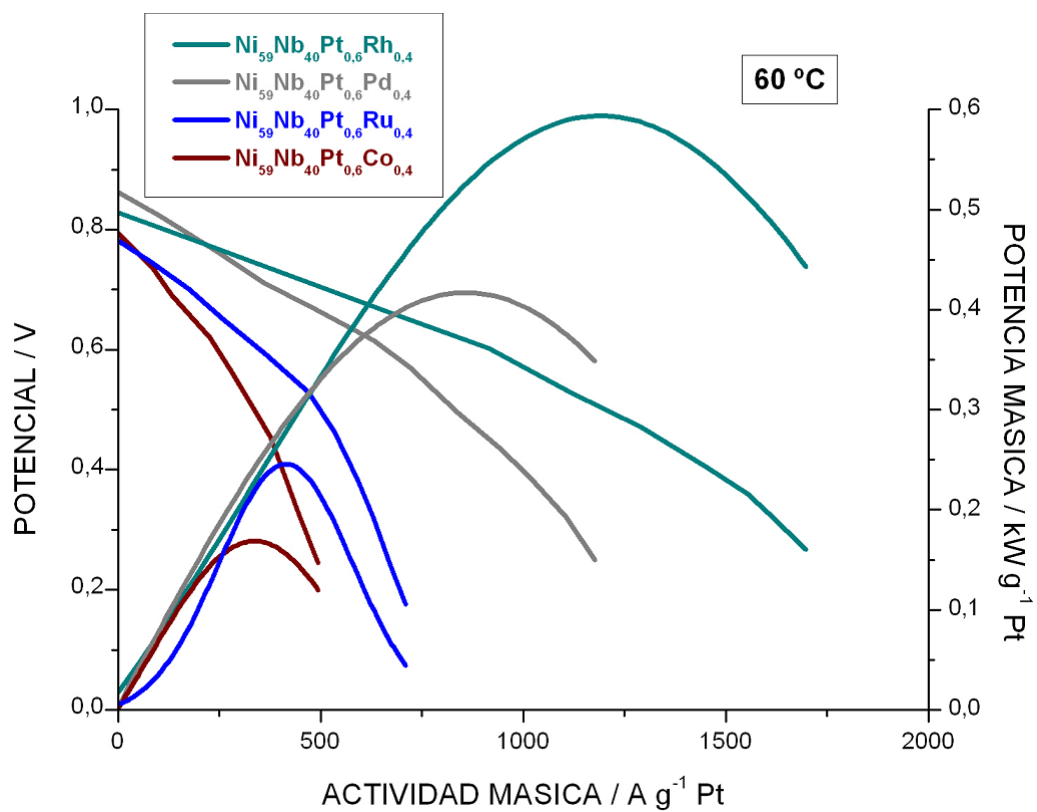


Figura B.13.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para los cuatro catalizadores anódicos estudiados y membrana de Nafion XL a una temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 100% de humedad.

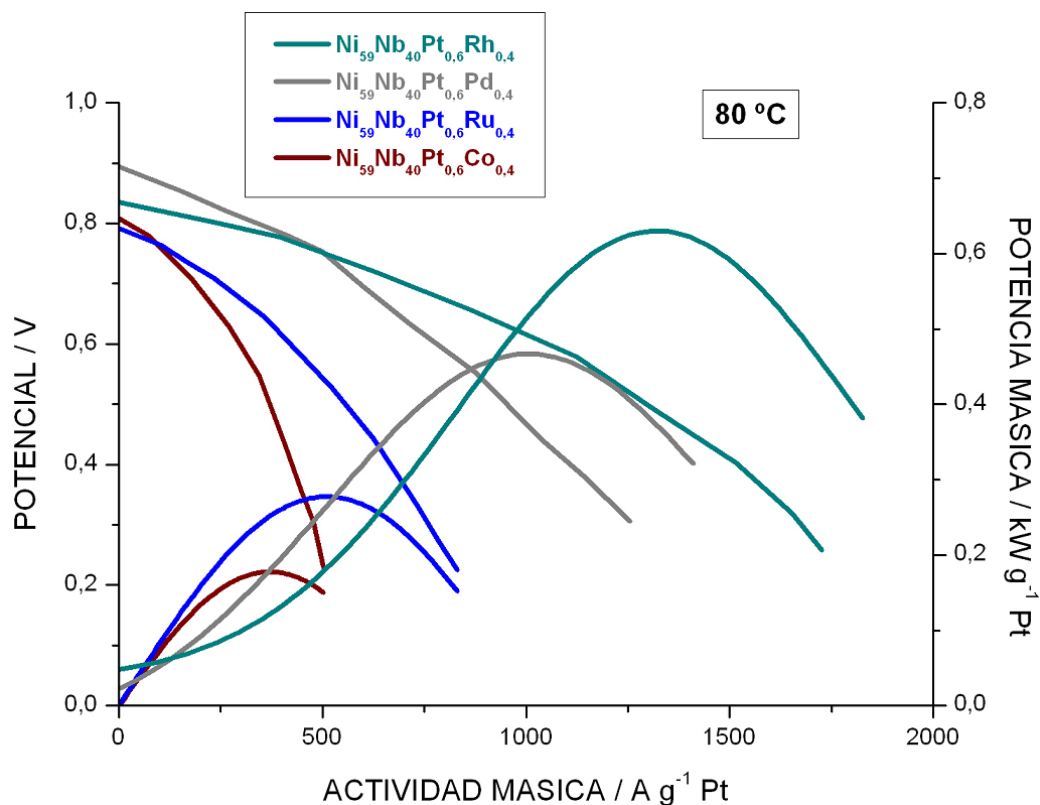


Figura B.14.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para los cuatro catalizadores anódicos estudiados y membrana de Nafion XL a una temperatura de 80 °C y 100% de humedad.

Tabla B.6.- Datos obtenidos para los catalizadores amorfos estudiados como ánodos en una monocelda de hidrógeno de 25 cm² y membrana Nafion XL, con temperaturas de 25 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C y 100% HR.

Tª / °C	Catalizador anódico	Carga catalizador / mg Pt cm ⁻²	E / V	I / A	Potencia máxima / W	Actividad másica / kA g ⁻¹ Pt	Potencia másica / kW g ⁻¹ Pt
25	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Pd _{0.4}	0.0255	0.47	0.3476	0.1634	0.545	0.26
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Co _{0.4}	0.0540	0.47	0.2750	0.1279	0.204	0.09
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Rh _{0.4}	0.0162	0.50	0.2145	0.1061	0.530	0.27
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4}	0.0311	0.41	0.2303	0.0935	0.296	0.12
40	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Pd _{0.4}	0.0255	0.46	0.4227	0.1951	0.663	0.31
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Co _{0.4}	0.0540	0.41	0.3386	0.1394	0.251	0.10
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Rh _{0.4}	0.0162	0.48	0.3483	0.1672	0.860	0.41
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4}	0.0311	0.54	0.2673	0.1443	0.344	0.19
60	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Pd _{0.4}	0.0255	0.48	0.5460	0.2627	0.856	0.42
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Co _{0.4}	0.0540	0.48	0.4654	0.2243	0.345	0.17
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Rh _{0.4}	0.0162	0.50	0.4796	0.2399	1.184	0.59
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4}	0.0311	0.56	0.3348	0.1903	0.431	0.24
80	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Pd _{0.4}	0.0255	0.44	0.6790	0.3020	1.065	0.47
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Co _{0.4}	0.0540	0.45	0.5347	0.2382	0.396	0.18
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Rh _{0.4}	0.0162	0.48	0.5430	0.2591	1.341	0.64
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4}	0.0311	0.53	0.4050	0.2153	0.521	0.28

B.2.2.2.- Influencia del soporte carbonoso: Vulcan XC72R tratado (mesoporoso).

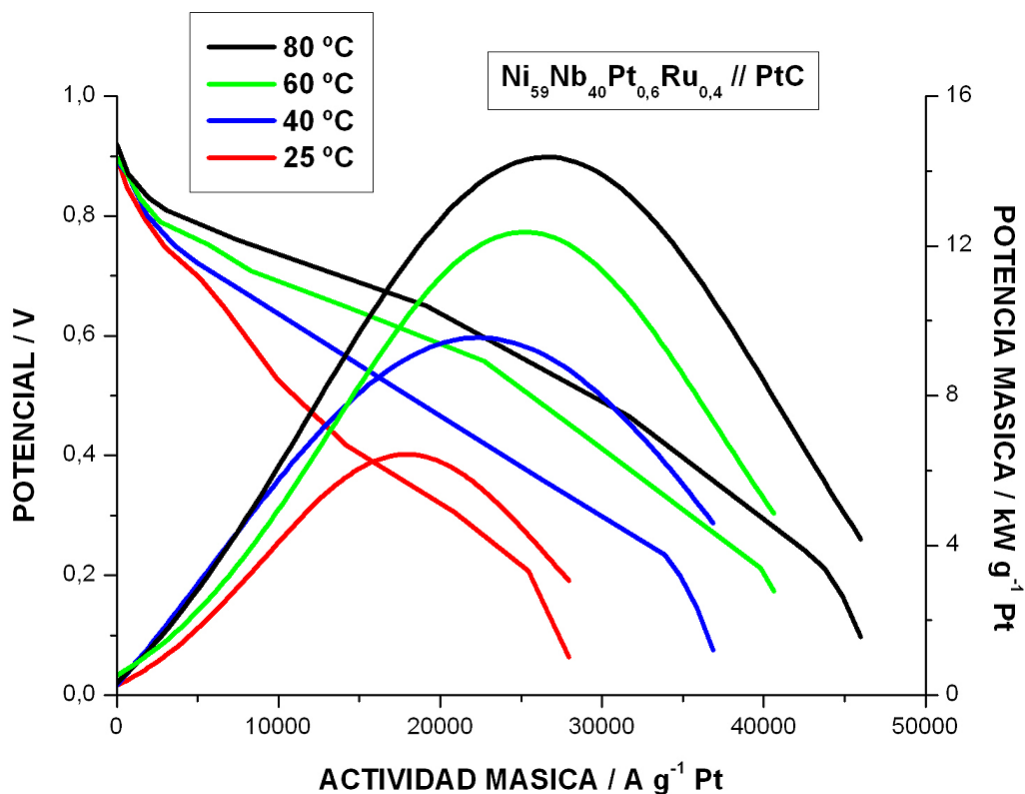


Figura B.15.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para el catalizador anódico de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ y membrana de Nafion XL, a temperaturas de 25 °C, 40 °C, 60 °C y 80 °C y 100% de humedad. Soporte carbonoso Vulcan XC72R tratado (mesoporoso).

Tabla B.7.- Datos obtenidos para el catalizador amorfo de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$ estudiado como ánodo, en una monocelda de hidrógeno de 25 cm^2 y membrana Nafion XL, con temperaturas de 25 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C y 100% de humedad. Soporte carbonoso Vulcan XC72R tratado (mesoporoso).

$T^a / ^\circ \text{C}$	Carga catalizador / mg Pt cm^{-2}	E / V	I / A	Potencia máxima / W	Densidad corriente / mA cm^{-2}	Densidad potencia / mW cm^{-2}	Actividad másica / $\text{kA g}^{-1} \text{Pt}$	Potencia másica / $\text{kW g}^{-1} \text{Pt}$
25	0.0139	0.36	6.19	2.24	247.60	89.60	17.78	6.43
40		0.42	7.91	3.36	316.40	134.40	22.72	9.65
60		0.49	9.00	4.42	360.00	176.80	25.86	12.70
80		0.54	9.22	5.02	368.80	200.80	26.49	14.42

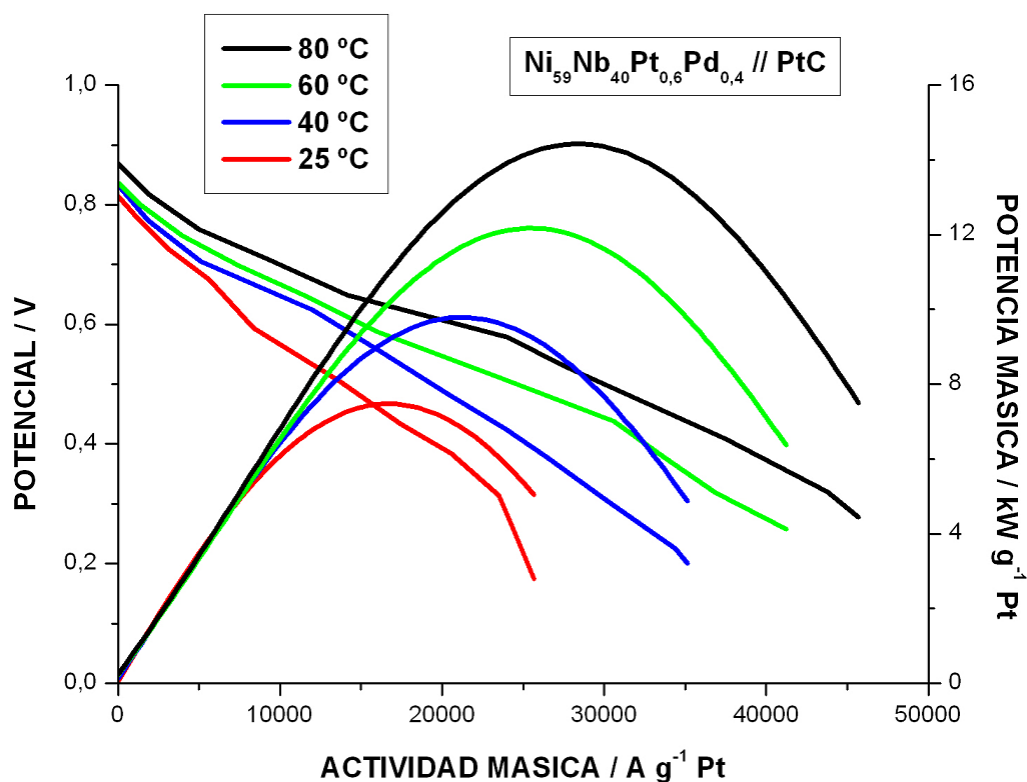


Figura B.16.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para el catalizador anódico de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$ y membrana de Nafion XL, a temperaturas de 25 °C, 40 °C, 60 °C y 80 °C y 100% de humedad. Soporte carbonoso Vulcan XC72R tratado (mesoporoso).

Tabla B.8.- Datos obtenidos para el catalizador amorfo de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$ estudiado como ánodo, en una monocelda de hidrógeno de 25 cm^2 y membrana Nafion XL, con temperaturas de 25 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C y 100% de humedad. Soporte carbonoso Vulcan XC72R tratado (mesoporoso).

$T^a / ^\circ \text{C}$	Carga catalizador / mg Pt cm^{-2}	E / V	I / A	Potencia máxima / W	Densidad corriente / mA cm^{-2}	Densidad potencia / mW cm^{-2}	Actividad másica / $\text{kA g}^{-1} \text{Pt}$	Potencia másica / $\text{kW g}^{-1} \text{Pt}$
25	0.0116	0.45	4.82	2.17	192.80	86.80	16.62	7.48
40		0.46	6.17	2.82	246.80	112.80	21.28	9.72
60		0.48	7.37	3.54	294.80	141.60	25.42	12.20
80		0.52	8.17	4.23	326.80	169.20	28.17	14.59

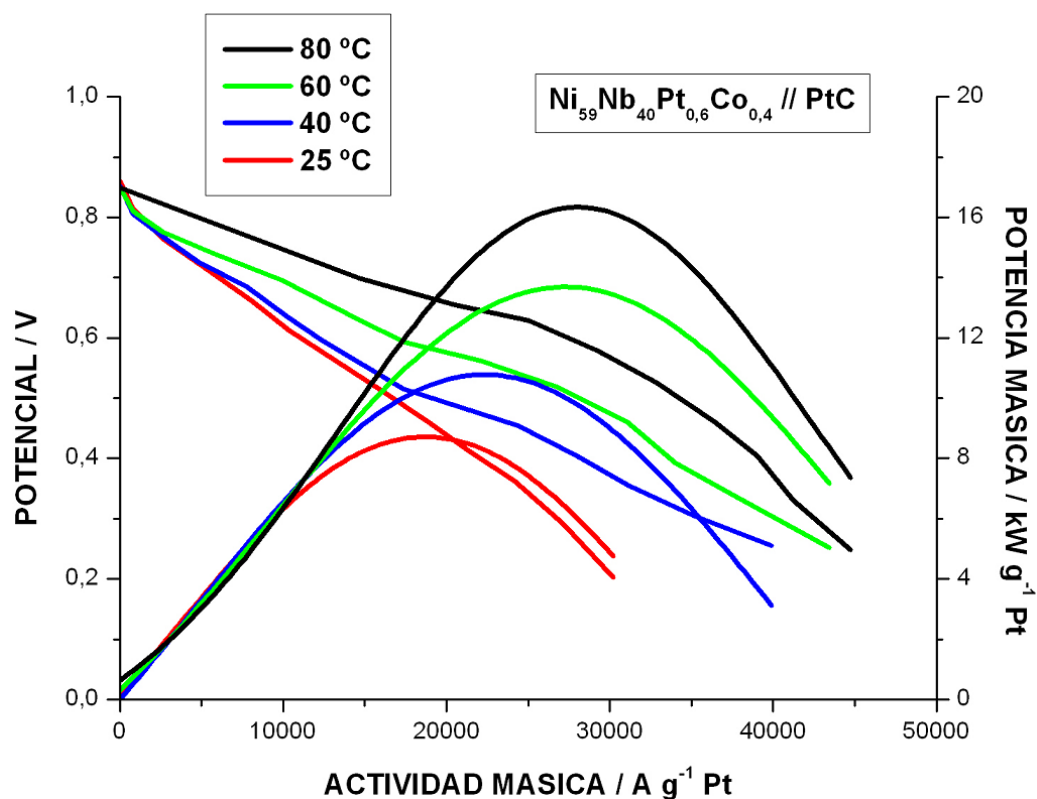


Figura B.17.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para el catalizador anódico de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ y membrana de Nafion XL, a temperaturas de 25 °C, 40 °C, 60 °C y 80 °C y 100% de humedad. Soporte carbonoso Vulcan XC72R tratado (mesoporoso).

Tabla B.9.- Datos obtenidos para el catalizador amorfo de $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$ estudiado como ánodo, en una monocelda de hidrógeno de 25 cm^2 y membrana Nafion XL, con temperaturas de 25 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C y 100% de humedad. Soporte carbonoso Vulcan XC72R tratado (mesoporoso).

$T^a / ^\circ \text{C}$	Carga catalizador / mg Pt cm^{-2}	E / V	I / A	Potencia máxima / W	Densidad corriente / mA cm^{-2}	Densidad potencia / mW cm^{-2}	Actividad másica / $\text{kA g}^{-1} \text{Pt}$	Potencia másica / $\text{kW g}^{-1} \text{Pt}$
25	0.0098	0.47	4.55	2.13	182.00	85.20	18.63	8.72
40		0.48	5.41	2.62	216.40	104.80	22.15	10.73
60		0.51	6.64	3.40	265.60	136.00	27.19	13.92
80		0.59	6.84	4.06	273.60	162.40	28.01	16.62

B.2.3.- Influencia de la temperatura, 25, 40, 60 y 80 °C y 100% HR: Ánodos: Pt Comercial (20% en peso de Pt). Cátodos: $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$.

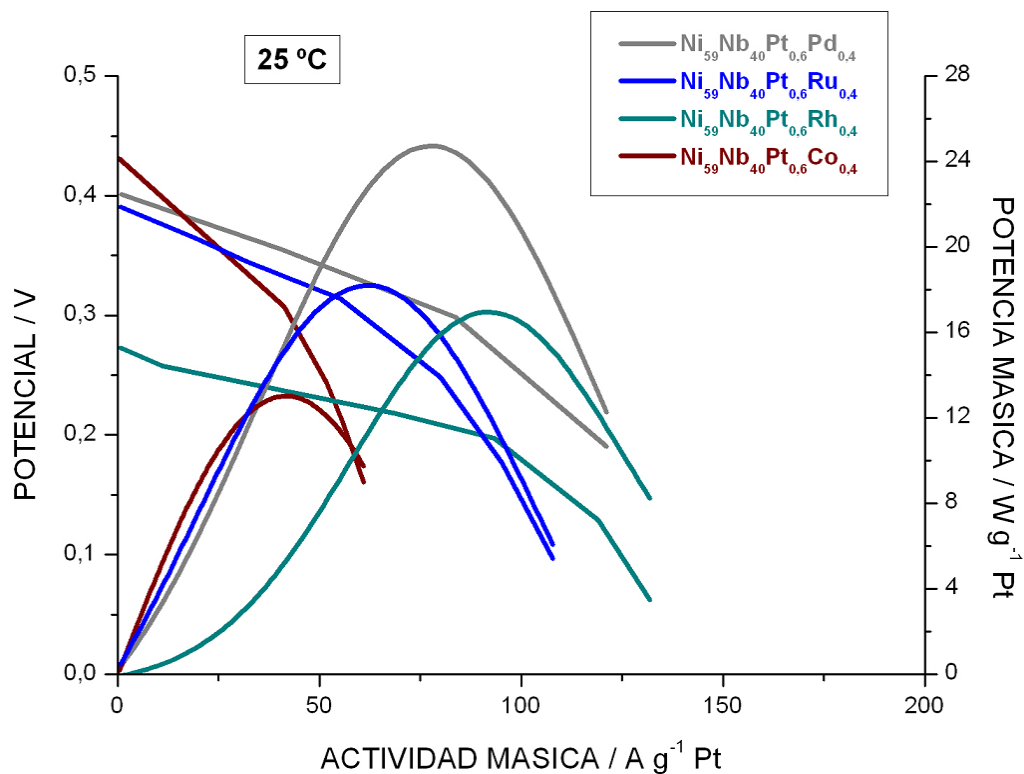


Figura B.18.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para los cuatro catalizadores catódicos estudiados y membrana de Nafion XL a una temperatura de 25 °C y 100% de humedad.

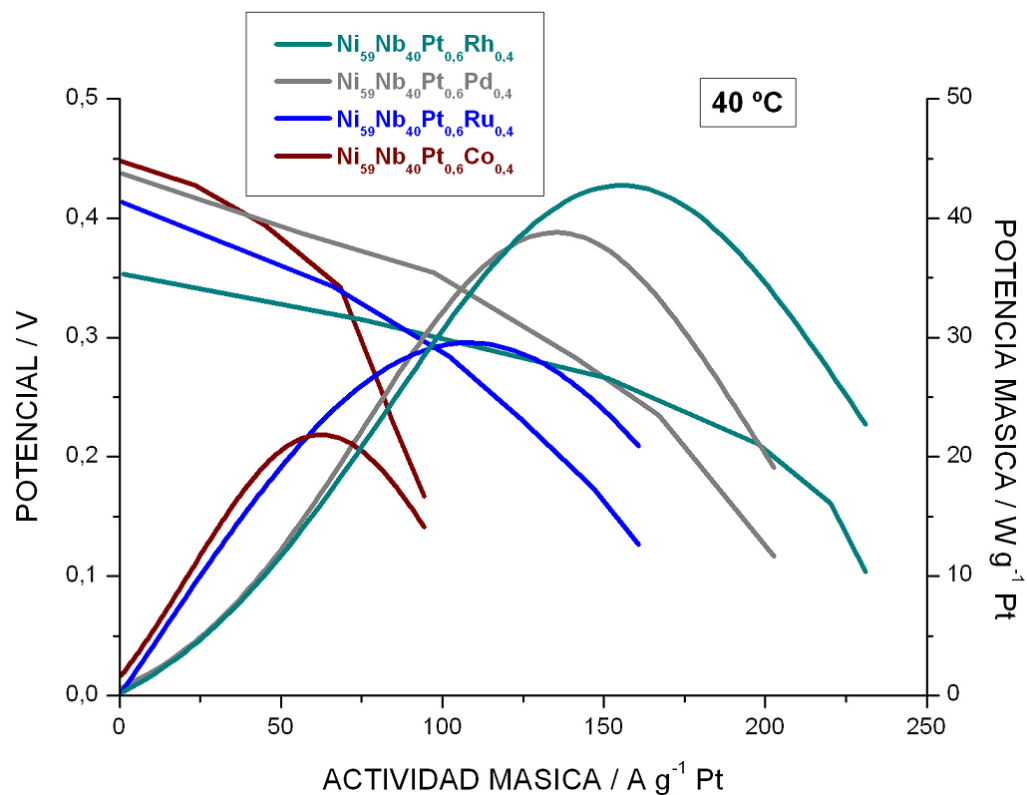


Figura B.19.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para los cuatro catalizadores catódicos estudiados y membrana de Nafion XL a una temperatura de 40 °C y 100% de humedad.

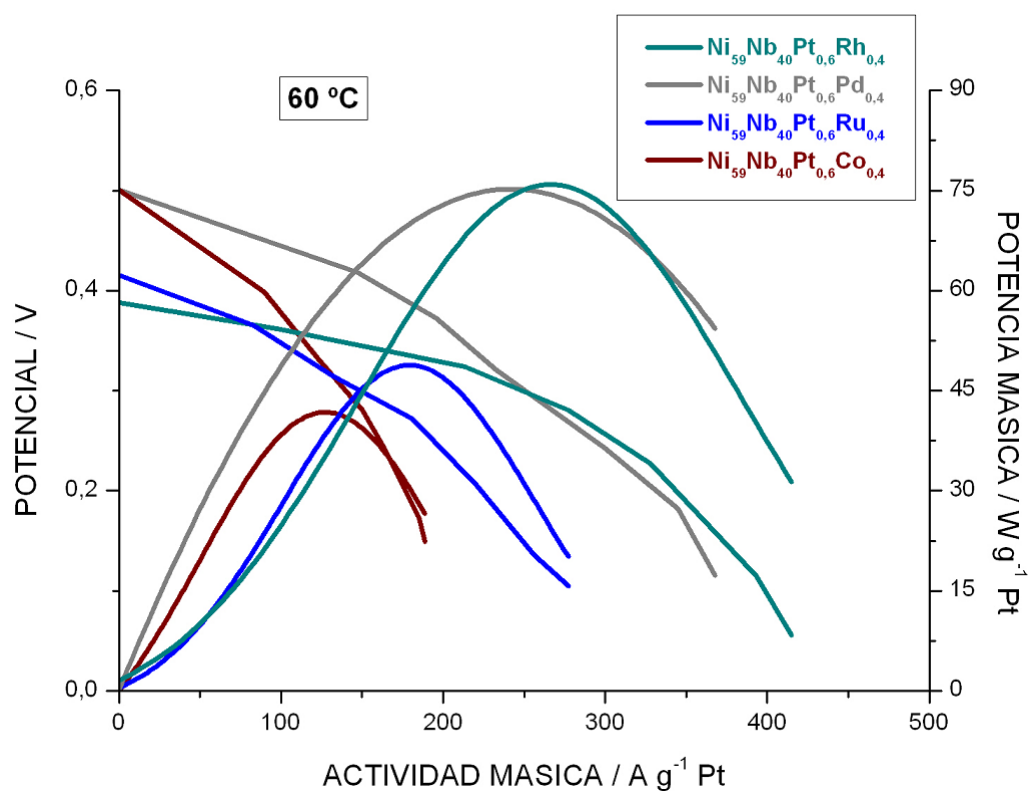


Figura B.20.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para los cuatro catalizadores catódicos estudiados y membrana de Nafion XL a una temperatura de 60 °C y 100% de humedad.

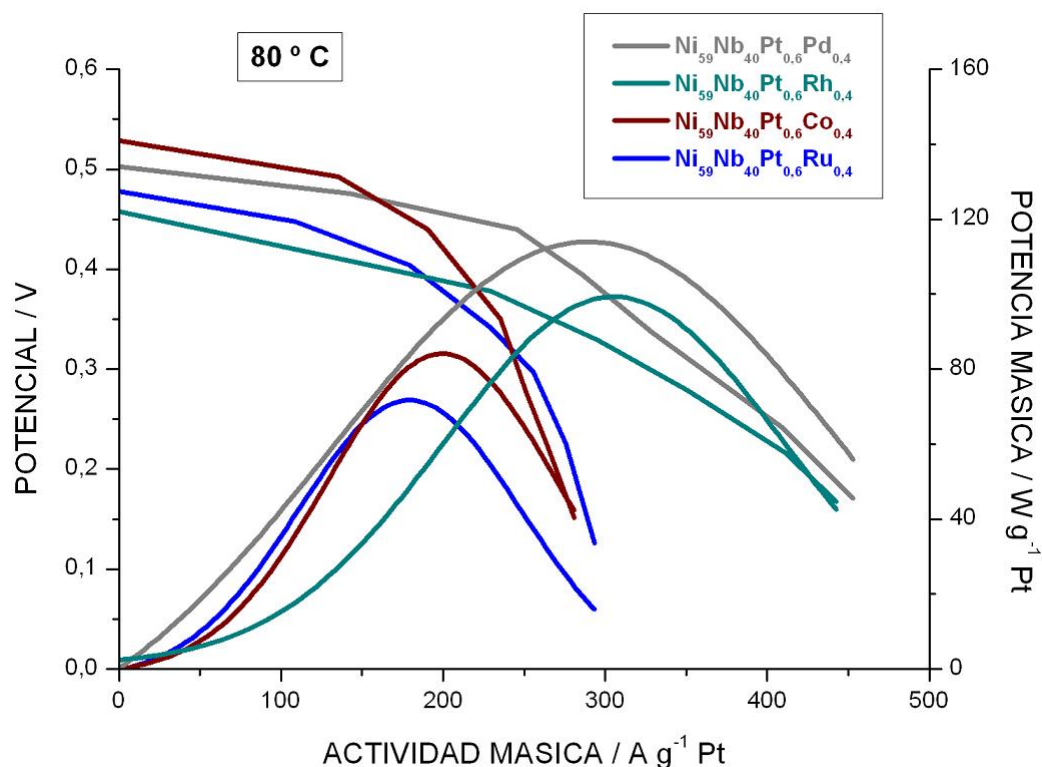


Figura B.21.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para los cuatro catalizadores catódicos estudiados y membrana de Nafion XL a una temperatura de 80 °C y 100% de humedad.

Tabla B.10.- Datos obtenidos para los catalizadores amorfos estudiados como cátodos en una monocelda de hidrógeno de 25 cm² y membrana Nafion XL, con temperaturas de 25 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C y 100% de humedad.

T ^a / °C	Catalizador catódico	Carga catalizador / mg Pt cm ⁻²	E / V	I / A	Potencia máxima / mW	Actividad másica / kA g ⁻¹ Pt	Potencia másica / kW g ⁻¹ Pt
25	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Pd _{0.4}	0.026	0.32	0.0494	15.76	0.077	0.02
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Co _{0.4}	0.054	0.31	0.0567	17.58	0.042	0.01
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Rh _{0.4}	0.016	0.20	0.0363	6.90	0.090	0.02
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4}	0.031	0.31	0.0469	14.45	0.060	0.02
40	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Pd _{0.4}	0.026	0.29	0.0884	24.82	0.139	0.04
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Co _{0.4}	0.054	0.36	0.0840	30.24	0.062	0.02
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Rh _{0.4}	0.016	0.26	0.0658	16.96	0.162	0.04
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4}	0.031	0.26	0.0861	22.96	0.111	0.03
60	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Pd _{0.4}	0.026	0.31	0.1541	47.94	0.242	0.08
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Co _{0.4}	0.054	0.32	0.1724	55.60	0.128	0.04
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Rh _{0.4}	0.016	0.28	0.1085	30.79	0.268	0.08
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4}	0.031	0.28	0.1374	38.40	0.177	0.05
80	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Pd _{0.4}	0.026	0.40	0.1820	72.83	0.285	0.11
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Co _{0.4}	0.054	0.43	0.2670	114.30	0.198	0.09
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Rh _{0.4}	0.016	0.33	0.1230	40.61	0.304	0.11
	Ni ₅₉ Nb ₄₀ Pt _{0.6} Ru _{0.4}	0.031	0.40	0.1390	55.32	0.179	0.08

B.2.4.- Ánodos: $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$, $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$ y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$. Cátodos: $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$.

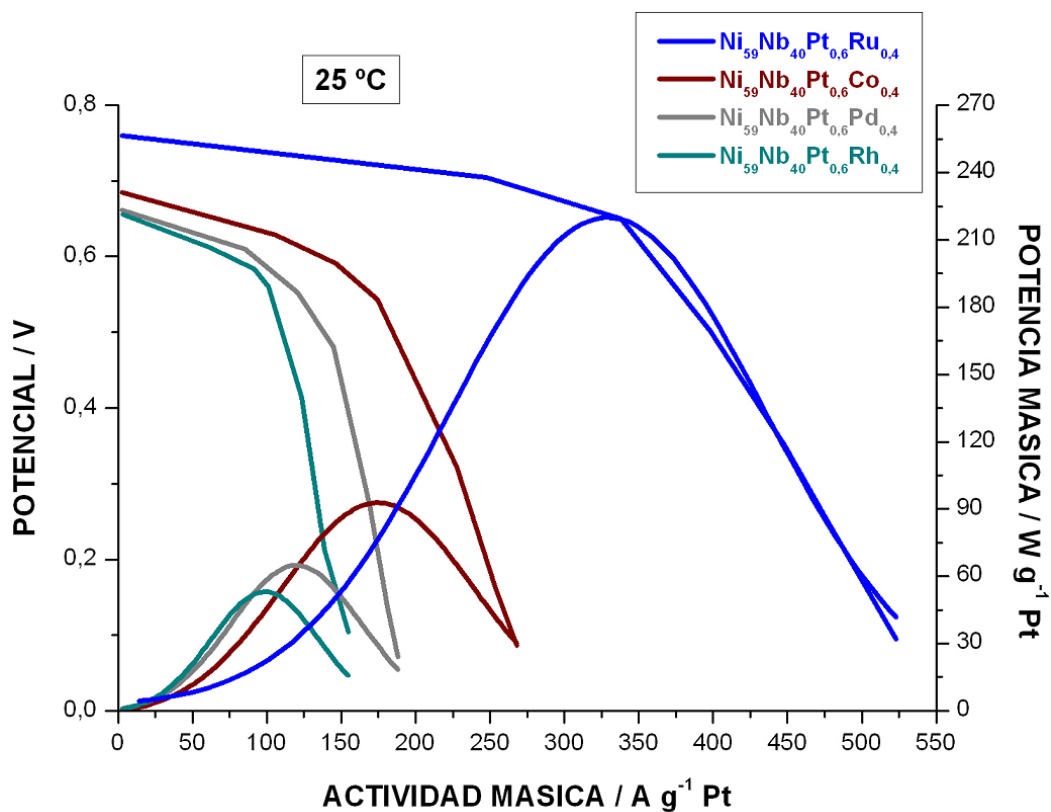


Figura B.22.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para los cuatro catalizadores amorfos estudiados como ánodos y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ como cátodo y membrana de Nafion XL a una temperatura de 25 °C y 100% de humedad.

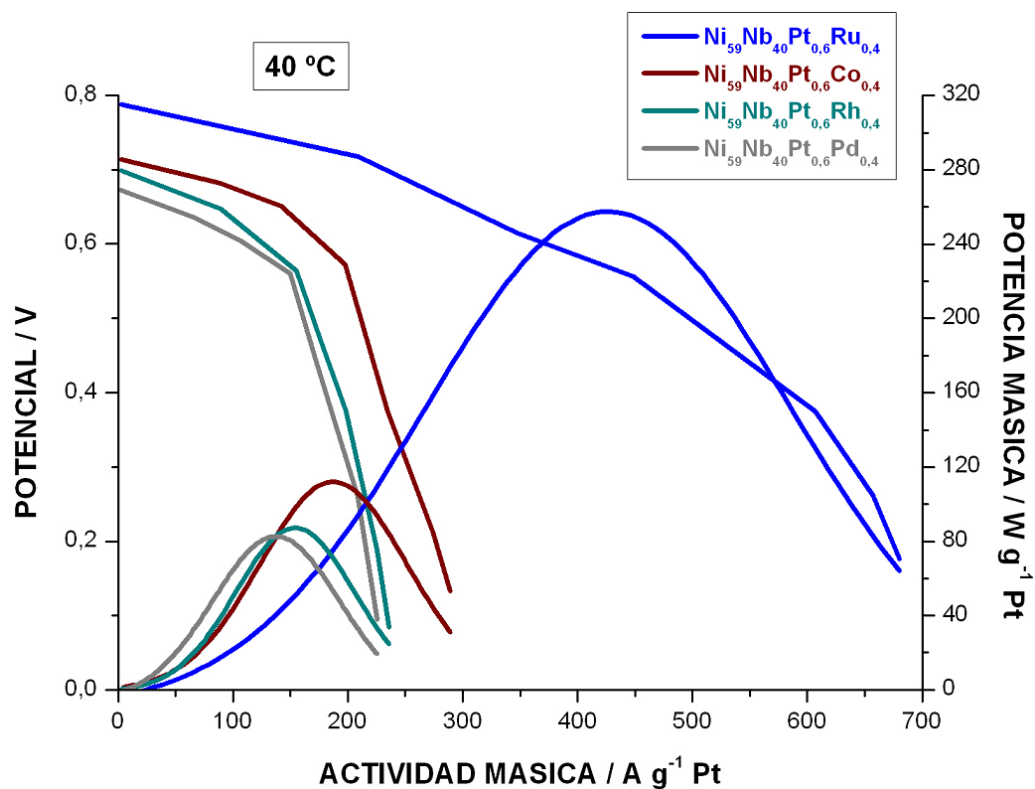


Figura B.23.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para los cuatro catalizadores amorfos estudiados como ánodos y Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Sn_{0.4} como cátodo y membrana de Nafion XL a una temperatura de 40 °C y 100% de humedad.

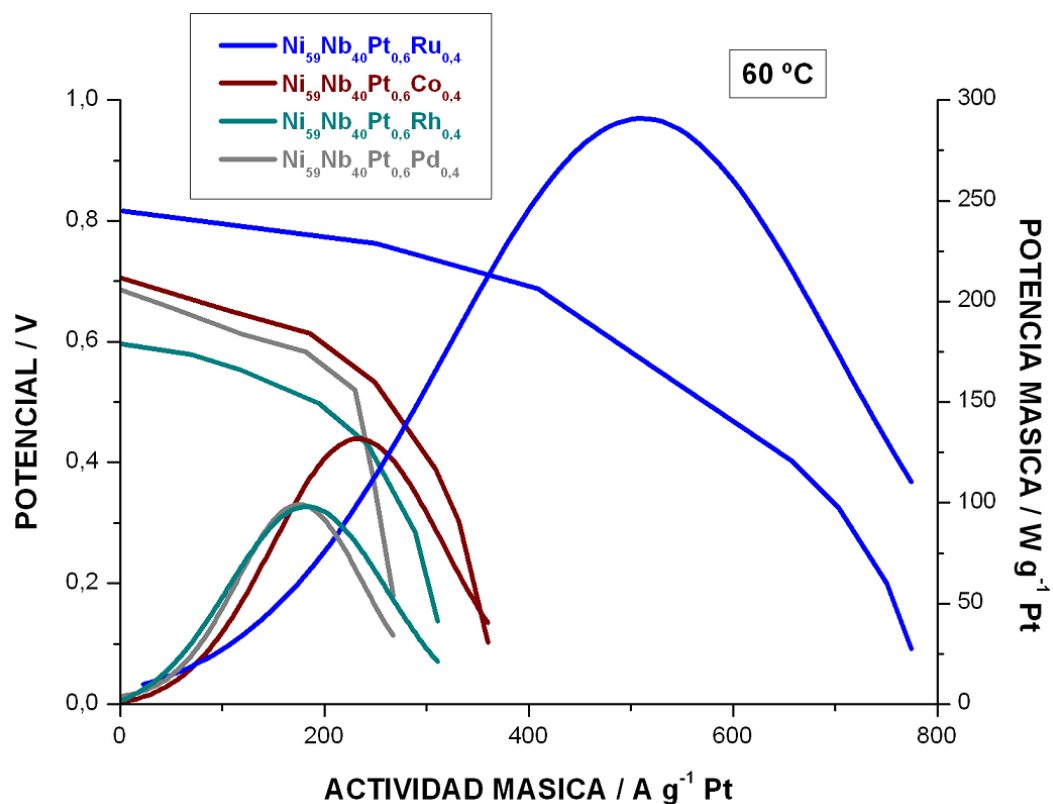


Figura B.24.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para los cuatro catalizadores amorfos estudiados como ánodos y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ como cátodo y membrana de Nafion XL a una temperatura de 60 °C y 100% de humedad.

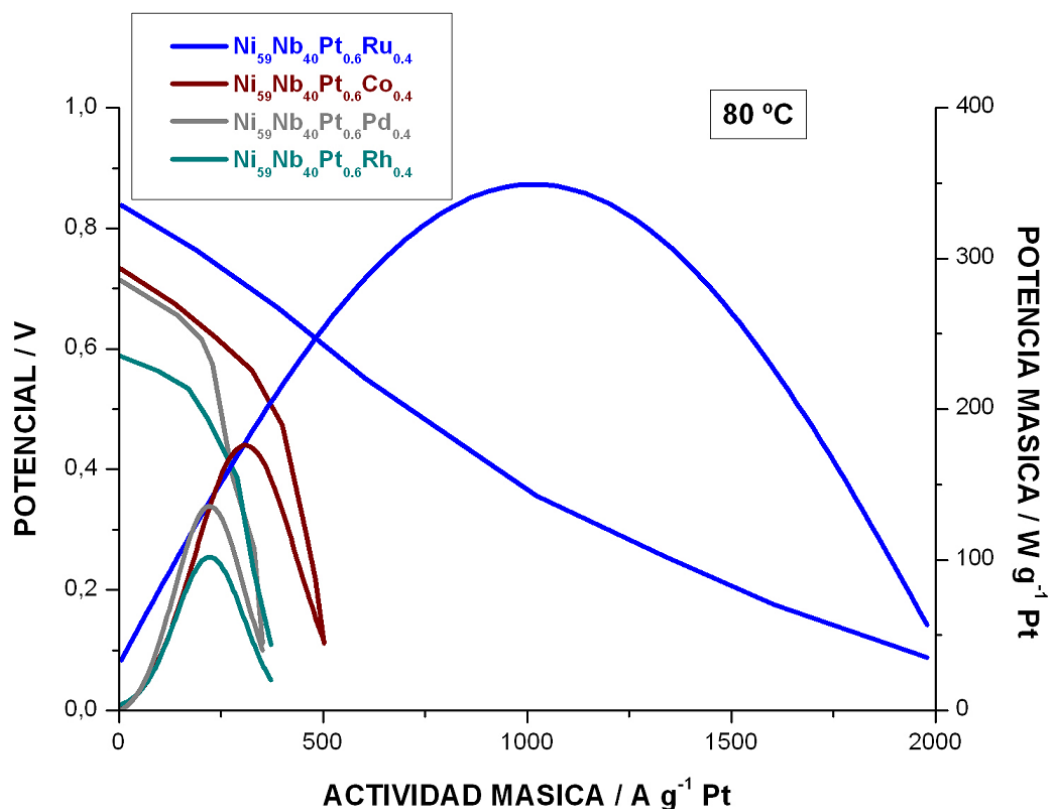


Figura B.25.- Gráfica de Potencial vs Actividad Másica vs Potencia Másica para los cuatro catalizadores amorfos estudiados como ánodos y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ como cátodo y membrana de Nafion XL a una temperatura de 80 °C y 100% de humedad.

Tabla B.11.- Datos obtenidos para los catalizadores amorfos estudiados como ánodos y $\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ como cátodo, en una monocelda de hidrógeno de 25 cm² y membrana Nafion XL, con temperaturas de 25 °C, 40 °C, 60 °C, 80 °C y 100% de humedad.

T ^a / °C	Catalizador anódico	Carga catalizador / mg Pt cm ⁻²	E / V	I / A	Potencia máxima / mW	Actividad másica / kA g ⁻¹ Pt	Potencia másica / kW g ⁻¹ Pt
25	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$	0.007	0.55	0.0195	10.70	0.120	0.07
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$	0.006	0.54	0.0263	14.33	0.174	0.09
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$	0.006	0.56	0.0140	7.79	0.101	0.06
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$	0.004	0.65	0.0351	23.20	0.338	0.22
40	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$	0.007	0.56	0.0242	13.69	0.149	0.08
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$	0.006	0.58	0.0298	17.29	0.197	0.11
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$	0.006	0.54	0.0222	11.88	0.160	0.09
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$	0.004	0.57	0.0466	26.88	0.448	0.26
60	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$	0.007	0.58	0.0294	16.98	0.181	0.10
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$	0.006	0.54	0.0376	20.25	0.249	0.13
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$	0.006	0.49	0.0272	13.39	0.196	0.10
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$	0.004	0.55	0.0545	30.19	0.524	0.29
80	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Pd}_{0.4}$	0.007	0.60	0.0370	22.66	0.228	0.14
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$	0.006	0.56	0.0493	27.44	0.326	0.18
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Rh}_{0.4}$	0.006	0.50	0.0300	14.85	0.216	0.11
	$\text{Ni}_{59}\text{Nb}_{40}\text{Pt}_{0.6}\text{Ru}_{0.4}$	0.004	0.35	0.1063	36.64	1.022	0.35

Anexo C

Contribución Científica

Anexo C.- Contribución Científica	142
 C.1.- Publicaciones	 144
C.2.- Libros de Congresos con ISBN	146
C.3.- Ponencias en Congresos	149
C.3.1.- Exposiciones Orales	149
C.3.2.- Pósters	151

Anexo C. Contribución Científica

En este anexo se presenta la contribución científica producida durante la realización de la presente Tesis. Los resultados científicos se dividen en los artículos publicados en revistas científicas, contribuciones realizadas para congresos, plasmados en libros de resúmenes con ISBN y por último ponencias, tanto orales como en póster, en diferentes congresos.

C.1.- Publicaciones

A continuación se detallan los artículos publicados y futuras publicaciones en diversas revistas científicas (se adjuntan al final del anexo):

- N. Ruiz, A. R. Pierna, M. Sánchez. “*Low loading Pt catalysts based on $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{0.6}X_{0.4}$ ($X= Pd, Rh, Ru, Co$) as anodes and Nafion XL membranes as support in PEMFCS*”. International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 5319 - 5325.
- N. Ruiz, A. R. Pierna, J. Barroso, M. Sánchez. “*Low Pt loading amorphous alloys applied as anodes and the effect of different proton exchange membranes for PEMFCS*”. International Journal of Hydrogen Energy, 38 (2013) 16269 - 16275.
- M. M. Antxustegi, A. R. Pierna, N. Ruiz. “*Chemical activation of Vulcan[®] XC72R to be used as support for NiNbPtRu catalysts in PEMFC fuel cells*”. International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 3978 - 3983.
- M. Sánchez, A. R. Pierna, N. Ruiz, J. Barroso, J. J. del Val. “*Amorphous catalysts based on $(NiNb)_{99}(PtXY)_1$ for DAFC using ethanol and bioethanol as fuels*”. International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 3991 - 3996.
- J. Barroso, A. R. Pierna, T. C. Blanco, N. Ruiz. “*Trimetallic amorphous catalyst with low amount of platinum: comparative study for ethanol,*

bioethanol and CO electrooxidation". International Journal of Hydrogen Energy, 39 (2014) 3984 - 3990.

- J. Barroso, A. R. Pierna, T. C. Blanco, N. Ruiz, M. Sánchez. "*Anodic amorphous (NiNb)₉₉(PtCu)₁ alloys: Comparison between different particle sizes of catalysts for PEMFC*". International Journal of Hydrogen Energy, 38 (2013) 4079 - 4088.

Otras publicaciones (no incluidas):

- J. Barroso, A. R. Pierna, T. C. Blanco, N. Ruiz. "*Bioethanol and ethanol electro-oxidation by amorphous alloys with low amount of platinum*". International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2012) 5649 - 5655.

C.2.- Libros de Congresos con ISBN

A continuación se detallan las contribuciones en formato libros de congresos con ISBN (como primera autora):

- N. Ruiz, A. R. Pierna, A. Lorenzo, J. Barroso, T. Carballo, M. Sánchez y E. Artutxa. “*Minimización de costes en pilas PEM, con aleaciones amorfas de bajo contenido en Pt y distintas membranas intercambiadoras*”. Libro de resúmenes – CONAPPICE 2012, Congreso Nacional de Pilas de Combustible. Madrid (España). 21 al 23 de Noviembre de 2012. ISBN: 978-84-695-6505-6.
- N. Ruiz, A. R. Pierna, A. Lorenzo, J. Barroso, T. Carballo, M. Sánchez y E. Artutxa. “*Optimización de los parámetros de fabricación de MEAs con Nafion 115 y 117, con catalizadores amorfos de base $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{1-x}Y_x$ para pilas PEMFC*”. Libro de resúmenes de la XXXII Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química. Murcia (España). 7 al 9 de Septiembre de 2011. ISBN: 978-84-15107-22-4, pp. 72.

Otras contribuciones (co-autora)

- J. Barroso, A. R. Pierna, A. Lorenzo, N. Ruiz, T. Carballo, E. Artutxa, M. Sánchez. “*Catalizadores amorfos tricatalíticos con bajo contenido en platino: estudio comparativo para la electrooxidación de etanol, bioetanol y CO*”. Libro de resúmenes – CONAPPICE 2012, Congreso Nacional de Pilas de Combustible. Madrid (España). 21 al 23 de Noviembre de 2012. ISBN: 978-84-695-6505-6.
- M. Sánchez, A. R. Pierna, A. Lorenzo, N. Ruiz, J. Barroso, T. C. Blanco, E. Artutxa, J. J. del Val. “*Catalizadores amorfos en base $(NiNb)_{99}(PtXY)_1$ para DAFC con etanol y bioetanol como combustible*”. Libro de resúmenes – CONAPPICE 2012, Congreso Nacional de Pilas de Combustible. Madrid (España). 21 al 23 de Noviembre de 2012. ISBN: 978-84-695-6505-6.

- M. M. Antxustegi, A. R. Pierna, N. Ruiz. “*Activación de carbón Vulcan® XC72R con KOH para su uso como soporte de catalizadores NiNbPtRu para pilas PEM*”. Libro de resúmenes – CONAPPICE 2012, Congreso Nacional de Pilas de Combustible. Madrid (España). 21 al 23 de Noviembre de 2012. ISBN: 978-84-695-6505-6.
- A. R. Pierna, J. Barroso, A. Lorenzo, T. C. Blanco, N. Ruiz, M. Sánchez y M. M. Antxustegi. “*Electro-oxidación de etanol y bioetanol mediante aleaciones amorfas de base NiNbPt (Pt < 1% at.)*”. Libro de resúmenes de la XXXII Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química. Murcia (España). 7 al 9 de Septiembre de 2011. ISBN: 978-84-15107-22-4, pp. 81.
- T. C. Blanco, A. R. Pierna, J. Barroso, A. Lorenzo, N. Ruiz, E. Artutxa, M. Sánchez, M. M. Antxustegi. “*Estudio comparativo de la oxidación de etanol y bioetanol sobre electrodos amorfos bi-catalíticos de base NiNbPt*”. Libro de resúmenes de la XXXII Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química. Murcia (España). 7 al 9 de Septiembre de 2011. ISBN: 978-84-15107-22-4, pp. 82.
- E. Artutxa, A. R. Pierna, J. Barroso, A. Lorenzo, T. C. Blanco, N. Ruiz, M. Sánchez, J. J. del Val. “*Electrooxidación de mezclas acuosas de etanol y ácido acético sobre catalizadores de naturaleza amorfa*”. Libro de resúmenes de la XXXII Reunión del Grupo de Electroquímica de la Real Sociedad Española de Química. Murcia (España). 7 al 9 de Septiembre de 2011. ISBN: 978-84-15107-22-4, pp. 83.
- J. Barroso, A. R. Pierna, T. C. Blanco, A. Lorenzo, N. Ruiz, E. Artutxa, M. Sanchez, M. Antxustegi, B. Alemán. “*Bioethanol and ethanol electro-oxidation by amorphous alloys with low-loaded platinum*”. Libro de resúmenes HYCELTEC 2011. III Simposium Ibérico de Hidrógeno, Pilas de Combustible y Baterías Avanzadas. Zaragoza (España). 27 al 30 de Junio de 2011. ISBN: 978-84-938668-8-4, pp. 460.

- T. C. Blanco, A. R. Pierna, J. Barroso, A. Lorenzo, N. Ruiz, E. Artutxa, M. Sanchez, M. Antxustegui, B. Alemán. “*Ethanol oxidation on NINbPt-based bi-catalytic amorphous alloys*”. Libro de resúmenes HYCELTEC 2011. III Simposium Ibérico de Hidrógeno, Pilas de Combustible y Baterías Avanzadas. Zaragoza (España). 27 al 30 de Junio de 2011. ISBN: 978-84-938668-8-4, pp. 461.
- J. Barroso, A. R. Pierna, A. Lorenzo, N. Ruiz, T. Carballo, M. F. Juaréz, M. Antxustegui, E. Morallón y F. Huerta. “*Ruptura homolítica del enlace C-C en el proceso de electrooxidación del etanol y bioetanol*”. Libro de Resúmenes IV Congreso Nacional de Pilas de Combustible, CONAPPICE 2010. Sevilla (España), 16-18 de Junio de 2010. ISBN: 978-84-693-2330-4, pp. 223 - 226.
- T. Carballo, A. R. Pierna, J. Barroso, N. Ruiz, M. F. Juaréz, A. Lorenzo, M. Antxustegui y M. Sánchez. “*Electro-oxidación de etanol en medio ácido sobre catalizadores de naturaleza amorfa*”. Libro de Resúmenes IV Congreso Nacional de Pilas de Combustible, CONAPPICE 2010. Sevilla (España), 16-18 de Junio de 2010. ISBN: 978-84-693-2330-4, pp. 205 - 208.

C.3.- Ponencias en Congresos

C.3.1.- Exposiciones Orales

- A. R. Pierna, N. Ruiz, A. Lorenzo, M. Sánchez, M. M. Antxustegi y E. Artutxa. “*Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Ru_{0.4} como catalizador anódico soportado sobre Vulcan XC72R en membrana de Nafion XL para PEM*”. XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE). La Serena (Chile). 6 al 11 de Abril de 2014.
- N. Ruiz, A. R. Pierna, A. Lorenzo, T. C. Blanco, M. Sánchez, M. M. Antxustegi y E. Artutxa. “*Aleaciones amorfas de base Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}X_{0.4} (X= Ru, S, Pd, Co, Rh) como ánodos y cátodos en pilas PEMFC*”. XXXIV Reunión del Grupo de Electroquímica de la RSEQ y XV Encuentro Ibérico de Electroquímica. Valencia (España). 15 al 17 de Julio de 2013.
- A. R. Pierna, N. Ruiz, A. Lorenzo, J. Barroso, T. C. Blanco, M. Sánchez y E. Artutxa. “*Aleaciones amorfas de bajo contenido en platino, como ánodos y cátodos para PEMFC*”. XX Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE). Fortaleza (Brasil). 25 al 30 de Marzo de 2012.
- N. Ruiz, A. R. Pierna, A. Lorenzo, T. C. Blanco, M. Sánchez, M. M. Antxustegi y E. Artutxa. “*Aleaciones amorfas de base Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}X_{0.4} (X= Ru, S, Pd, Co, Rh) como ánodos y cátodos en pilas PEMFC*”. XXXIV Reunión del Grupo de Electroquímica de la RSEQ y XV Encuentro Ibérico de Electroquímica. Valencia (España). 15 al 17 de Julio de 2013.
- N. Ruiz, A. R. Pierna, A. Lorenzo, J. Barroso, T. C. Blanco, M. Sánchez y E. Artutxa. “*MEAs con Nafion 115, 117 y XL y aleaciones amorfas de base Ni₅₉Nb₄₀Pt₁ y Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}Sn_{0.4} como ánodos en pilas PEMFC*”. XXXIII Reunión del Grupo de Electroquímica de la RSEQ. Madrid (España). 1 al 4 de Julio de 2012.
- N. Ruiz, A. R. Pierna, A. Lorenzo, J. Barroso, T. C. Blanco, M. Sánchez y E. Artutxa. “*Minimización de costes en pilas PEM, con aleaciones amorfas de*

bajo contenido en Pt y distintas membranas intercambiadoras".
CONAPPICE 2012 – V Congreso Nacional de Pilas de Combustible. Madrid
(España). 21 al 23 de Noviembre de 2012.

- N. Ruiz, A. R. Pierna, A. Lorenzo, J. Barroso, T. C. Blanco, M. Sánchez y E. Artutxa. "*Optimización de los parámetros de fabricación de MEAs con Nafion 115 y 117, con catalizadores amorfos de base $Ni_{59}Nb_{40}Pt_{1-x}Y_x$ para pilas PEMFC*". XXXII Reunión del Grupo de Electroquímica de la RSEQ. Murcia (España). 7 al 9 de Septiembre de 2011.

C.3.2.- Pósters

- N. Ruiz, A. R. Pierna, T. C. Blanco, A. Lorenzo, M. Sánchez y E. Artutxa. “*Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}X_{0.4} (X= Pd, Rh, Co, Ru) amorphous catalysts as cathodes, supported on membranes Nafion XL for PEMFC*”. 64th Annual meeting of the International Society of Electrochemistry. Santiago de Queretaro (Brasil). 8 al 13 de Septiembre de 2013.
- N. Ruiz, A. R. Pierna, T. C. Blanco, A. Lorenzo, M. Sánchez y E. Artutxa. “*Low loading Pt catalysts as anodes and Nafion XL membranes as support in PEMFCs*”. HYCELTEC 2013 – IV Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and Advanced Batteries. Estoril (Portugal). 26 al 28 de Junio de 2013.
- A. R. Pierna, N. Ruiz, A. Lorenzo, D. Cazorla, E. Morallon, D. Salinas, J. Barroso, T. C. Blanco, M. Sánchez y E. Artutxa. “*Estudio comparativo entre dos tipos de soporte carbonosos, uno funcionalizado y otro sin funcionalizar para MEAs*”. XII Congreso Nacional de Materiales, IBEROMAT XII. Alicante (España). 30 de Mayo al 1 de Junio de 2012.
- N. Ruiz, A. R. Pierna, A. Lorenzo, J. Barroso, T. C. Blanco, M. Sánchez y E. Artutxa. “*Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}X_{0.4} (X= Pd, Rh, Co) amorphous catalysts as anodes, supported on membranes Nafion 117 for PEMFC*”. 63th Annual meeting of International Society of Electrochemistry. Praga (República Checa). 19 al 24 de Agosto de 2012.
- N. Ruiz, A. R. Pierna, A. Lorenzo, J. Barroso, T. C. Blanco, M. Sánchez y E. Artutxa. “*Ni₅₉Nb₄₀Pt_{0.6}X_{0.4} (X= Ru, Sn) amorphous catalysts supported on membranes: Nafion 115 and 117*”. ELCAT Meeting. Electrocatalysis: Present and Future. Alicante (España). 14 al 17 de Noviembre de 2011.



Universidad Autónoma de Madrid – Universidad del País Vasco
Escuela Politécnica de Donostia-San Sebastián
Departamento de Ingeniería y del Medio Ambiente
Laboratorio de Química Industrial e Ingeniería Electroquímica